

**Chemische Gasphasenabscheidung der ternären Systeme
Titan - (Silizium, Germanium) - Kohlenstoff**

Klaus Schweitzer

1976

Chemische Gasphasenabscheidung der ternären Systeme Titan - (Silizium, Germanium) - Kohlenstoff

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der



Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Klaus Schweitzer
aus
Rotenburg an der Fulda

München

1976



1. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. J.J. Nickl
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juli 1976

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Dr. Egon Wiberg

möchte ich für die wohlwollende Förderung meiner
Promotion danken.

Dem Leiter des Lehrstuhles

Herrn Prof. Dr. Armin Weiß

danke ich für sein großzügiges Entgegenkommen, diese
Arbeit zu unterstützen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater,
dem Leiter der Außenstelle für Festkörperchemie,

Herrn Priv. Doz. Dr. Julius J. Nickl

für die interessante Themenstellung, die großzügige
Bereitstellung der Mittel und die wertvollen Anregun-
gen zur Durchführung dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, die mir mit ihrem Wissen und ihrer Erfahrung geholfen haben, möchte ich meinen Dank aussprechen, insbesondere

Frau Knötzinger für die gewissenhafte Ausführung der zahlreichen Versuche,

Frau Fuhrmann und Frau Finke für Messungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde,

Frau Bosch - v. Braunmühl für chemische Analysen,

Herrn Dr. Sprenger für fruchtbare Diskussionen röntgenographischer und metallkundlicher Probleme,

Herrn Dipl.-Phys. Just für rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
1.1. Literaturübersicht und Problemstellung	2
1.1.1. Technologische Bedeutung und Anwendung der chemischen Gasphasenabscheidung	2
1.1.2. Grundlagen der chemischen Gasphasenabscheidung	4
1.1.3. Problemstellung	7
1.2. Bekanntes über die Systeme Ti-(Si,Ge) -C	8
1.2.1. Phasen und Phasendiagramme der ternären Systeme und der binären Randsysteme	8
1.2.2. Bekanntes über die chemische Gasphasenabscheidung der Elemente, der binären Randsysteme und der ternären Systeme Ti-(Si,Ge) Ti-(Si,Ge) -C	14
1.2.3. Konzept der angepaßten Schutzschichten und Systemauswahl	19
2. Experimentelles	21
2.1. Arbeitsweise und Reaktionssysteme	21
2.1.1. Qualität der Ausgangssubstanzen und Substrate	22
2.1.2. Abscheidungsanlage für die Systemuntersuchungen	23
2.1.3. Temperaturmessung	27
2.1.4. Temperaturregelung	28
2.1.5. Abscheidungsbedingungen und Versuchsreihen für die System-Untersuchungen	29
2.1.6. Sonderversuche	32
2.1.7. Abscheidungsanlage und Dosierverfahren für die Aufbringung der Schutzschichten	33
2.2. Untersuchungsmethoden	36
2.2.1. Phasenanalyse	36
2.2.2. Sonderuntersuchungen	37
2.2.3. Quantitative Auswertung der Abscheidungsversuche	38
3. Ergebnisse	41
3.1. System Ti-Si-C	41
3.1.1. Abscheidungsdiagramme	41
3.1.2. Morphologie und Gefüge der Abscheidungsprodukte in den verschiedenen Phasenfeldern	48

II

3.1.3.	Elementausbeuten und -aktivierungsenergien	55
3.2.	System Ti-Ge,C	66
3.2.1.	Besonderheiten gegenüber dem System Ti-Si-C	66
3.2.2.	Abscheidungsdiagramme	67
3.2.3.	Morphologie und Gefüge der in den verschiedenen Phasenfeldern abgeschiedenen Produkte	75
3.2.4.	Elementausbeuten und Aktivierungsenergien	86
3.3.	Gemeinsame Eigenschaften der beiden Systeme	96
3.3.1.	Lamellare Abscheidung	96
3.3.2.	Ausscheidung im festen Zustand	103
3.3.3.	Vorauswachsen einer bevorzugten Phase	111
3.3.4.	NOWOTNY-Phasen: $Ti_5Si_{3+y}C_x$ und $Ti_5Ge_{3+y}C_x$	114
3.4.	Ergebnisse der Sonderversuche und -untersuchungen	116
3.4.1.	Eigenschaften der ternären Phase Ti_3SiC_2	116
3.4.2.	Schmelzversuche im System Ti-Ge-C	120
4.	Angepaßte Schutzschichten	121
4.1.	Vorversuche zur Prüfung des Konzeptes	121
4.2.	Angepaßte Schutzschichten	122
4.2.1.	Auswahl der Molenbruchvariationen und Versuchsparameter für die angepaßten Schichten	122
4.2.2.	Erzielte Schichtfolgen bei den verschiedenen Gemischvariationen	125
4.2.3.	Haftfestigkeit der Schichten	131
4.2.4.	Diffusionsprobleme bei den Schichten	135
4.3.	Versuche zur Deutung der Diffusion durch die Titankarbidsschicht	139
4.3.1.	Diffusionsausgleich zwischen Titankarbid und Nickel	139
4.3.2.	Diffusionsvorgänge in der Schichtkombination Ni/TiC/ $Ti_5Si_3C_x$	139
4.3.3.	Transportversuche mit Kupfer bei einer Schichtkombination TiC/Nickel	140
5.	Diskussion	143
5.1.	Abscheidungsdiagramme	143
5.1.1.	Phasengleichgewichte und Konstitutionsanalyse	143

III

5.1.2.	Beziehung zwischen Gasphasenzusammensetzung und Abscheidungsprodukt	144
5.2.	Eigenheiten und Anwendungsmöglichkeiten der Gasphasenabscheidung in den untersuchten Systemen	146
5.2.1.	Präparative Unterschiede zwischen der chemischen Gasphasenabscheidung und den üblichen metallurgischen Verfahren	146
5.2.2.	Anwendung der Gasphasenabscheidung zur Herstellung von angepassten Schutzschichten	147
5.3.	Interpretation spezieller Ergebnisse	148
5.3.1.	Gasphasenbreiten	148
5.3.2.	Vorgänge in der Abscheidungsgrenzschicht und Abscheidungsmodell	151
	Literaturverzeichnis	155
	Verwendete Symbole	161
	Anhang	161

O. Kurzfassung

Die chemische Gasphasenabscheidung findet in der Technik immer dann Anwendung, wenn es darum geht Festkörper mit speziellen Eigenschaften herzustellen, die auf üblichen metallurgischen Wegen nicht erreicht werden können.

Weitgehend geklärt sind aufgrund zahlreicher Untersuchungen der Abscheidungskinetik und Berechnungen der thermodynamischen Gleichgewichte die Vorgänge bei der Abscheidung der reinen Elemente (Si, Ge, C Übergangsmetalle) und binärer Systeme (A-B) mit nur einer binären Phase (meist AB).

Ziel der vorliegenden Arbeit war, erstmals experimentell am Beispiel der Dreistoffsysteme Ti-(Si, Ge)-C zu untersuchen, ob es möglich ist, durch chemische Gasphasenabscheidung alle Phasen und Phasengemische von ternären Systemen entsprechend den Zustandsdiagrammen abzuscheiden.

Es sollte geprüft werden, ob neue Phasen und Gefüge auftreten, die nur nach diesem Verfahren gewonnen werden können, welche Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Gasphase und der der Abscheidungsprodukte besteht und wodurch die Abscheidungsraten bestimmt werden.

Ferner sollte die Anwendbarkeit dieser Ergebnisse für die Herstellung mehrschichtiger Schutzschichten erprobt werden.

Die chemische Gasphasenabscheidung der ternären Systeme Ti-(Si, Ge)-C erfolgt durch die Reduktion der verdampften Gemische der Tetrachloride der Elemente mit überschüssigem Wasserstoff in einem strömenden System an induktiv erhitzten Graphit- oder Tantalsubstraten bei den Abscheidungstemperaturen $T_s = 1051, 1268, 1369$ bzw. $944, 1160, 1268^\circ\text{C}$.

Es werden sogenannte Abscheidungsdiagramme erarbeitet, in denen die Ergebnisse der röntgenographischen und metallographischen Phasenanalyse der Abscheidungsprodukte den sie erzeugenden Gasphasenzusammensetzungen zugeordnet sind.

Die abgeschiedenen Phasen und Phasengemische entsprechen, wie am System Ti-Si-C gezeigt, den isothermen Schnitten durch das Zustandsdiagramm bei den jeweiligen Abscheidungstemperaturen, lediglich reines Titan kann aus thermodynamischen Gründen nicht abgeschieden werden und die Abscheidung von reinem Kohlenstoff ist kinetisch gehemmt.

Bemerkenswert ist, daß auch nicht kongruent schmelzende Phasen aus der Gasphase direkt abgeschieden werden.

Die Erfahrungen mit dem System Ti-Si-C wurden auf das System Ti-Ge-C übertragen und führten zum Vorschlag eines isothermen Schnittes durch das Zustandsdiagramm Ti-Ge-C für 850°C .

Ein wesentlicher Unterschied der Abscheidungsdiagramme zu den Zustandsdiagrammen besteht in Form der sogenannten "Gasphasenbreiten". Diese bedeuten, daß nicht nur die dreiphasigen Abscheidungsprodukte innerhalb eines bezüglich der Molenbrüche der Elemente Ti, (Si, Ge), C in gewissen Grenzen variablen Abscheidungsbereiches erhalten werden, sondern auch die zwei- und einphasigen Abscheidungsprodukte.

Dies ist ein besonderer präparativer Vorteil der chemischen Gasphasenabscheidung, besonders bezüglich der Darstellung homogener Proben von peritektischen Phasen.

Neben dem für die chemische Gasphasenabscheidung üblichen kolumnaren Wachstum der Kristallite in den ein- und zweiphasigen Schichten werden in beiden Systemen folgende besondere Wachstumsformen gefunden:

- Die lamellare Abscheidung der Komplexkarbide untereinander und mit TiC und im Falle von Ti_3SiC_2 auch mit TiSi_2 , sowie der NOWOTNY-Phasen $\text{Ti}_5(\text{Si, Ge})_3\text{C}_x$ mit den Phasen der binären Randsysteme Ti(Si, Ge); sie ist mit der Erstarrung eutektischer Schmelzen vergleichbar, tritt jedoch auch zwischen Phasen auf, die peritektisch auseinander gebildet werden (z.B. Komplexkarbide + TiC).
- Die gerichtete Ausscheidung der Gleichgewichtsphasen in zunächst einphasig aus der Gasphase gewachsenen, offensichtlich in Bezug auf das Gleichgewicht im festen Zustand übersättigten Kristalliten

der NOWOTNY-Phasen der beiden Systeme.

- Das Vorausschmelzen einer bevorzugten Phase, meist der ternären Phase aber auch von TiC , wobei die ein- oder zweiphasigen Sekundärabscheidungsprodukte während des Abscheidungsprozesses auch flüssig sein können. Diese Beobachtung ist mit der Primärkristallisation bei der Erstarrung zu vergleichen. Es wird ein Abscheidungsmodell diskutiert.

Von den lamellaren Verwachsungen der Phasen $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{TiC}$ und $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiSi}_2$, sowie von der gerichteten Ausscheidung von Ti_3SiC_2 in $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ wurden röntgenographisch die Verwachsungsbeziehungen bestimmt.

Die quantitative Auswertung der Abscheidungsraten zeigt anhand der Temperaturabhängigkeit der Elementausbeuten, daß das Abscheidungsgeschehen vorwiegend durch die thermodynamischen Eigenheiten der Reaktionssysteme unter den angewendeten Versuchsbedingungen geprägt ist.

Da die Abscheidung von Titan gar nicht möglich ist und die theoretische Ausbeute für Silizium und Germanium mit steigender Temperatur zwischen 30 und 70 bzw. 43 und 36 % liegen und nur die von Kohlenstoff > 90% ist, sind die für alle Elemente bei der Abscheidung bestimmter Phasen (z.B. der NOWOTNY-Phasen bei Silizium und Germanium) gefundenen Ausbeuten > 90% bzw. > 80% ein Beweis dafür, daß die Bildungswärmen der Phasen in den meisten Fällen die Ausbeuten bestimmen.

Trotzdem werden für die Abscheidung anderer Phasen (z.B. SiC) eindeutig sogar sehr hohe Aktivierungsenergien (40-70 kcal/mol) gefunden, die für eine starke kinetische Hemmung des thermodynamisch favorisierten Abscheidungsprozesses bei niedrigen Temperaturen sprechen.

Ferner konnte gezeigt werden, daß es möglich ist durch kontinuierliche Variation des Molenbruchs der Elemente $\text{Ti}, \text{Si}, \text{C}$ in der Gasphase auf Graphitsubstraten mehrschichtige Abscheidungsprodukte zu erhalten, bei denen die Phasen oder Phasengemische der einzelnen Schichten miteinander im Gleichgewicht stehen.

Die Anwendung dieses Verfahrens wurde zur Herstellung sogenannter angepaßter Schutzschichten auf Nickel und Ni-Legierungen, bei denen TiC als diffusionshemmende Schicht zwischen Nickel und der mehrphasigen, der Anpassung dienenden Schichtenfolge aus Phasen des ternären Systems Ti-Si-C fungieren sollte und deren äußerste Schicht mit der Zusammensetzung $\text{TiSi}_2 + \text{SiC}$ die oxidationsbeständigen Eigenschaften besitzt, erprobt.

Obwohl es ohne Schwierigkeiten möglich ist TiC-Schichten auf Nickel und Ni-Legierungen abzuscheiden, zeigte sich, daß die TiC-Schicht nicht die erwartete diffusionshemmende Wirkung besitzt und eine gegenseitige Diffusion (Ti, Si in das Grundmaterial- Ni, Co, Cr in die Schicht) stattfindet.

Die beobachtete Schichtfolge zwischen Legierung und $\text{TiSi}_2 + \text{SiC}$ -Schicht: I $\sim \text{Ti}_6\text{Si}_{24}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_{70}$ / TiC (Korngrenzendiffusion) / G-Phase $\sim \text{Ti}_{21}\text{Si}_{24}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_{55}$ / II $\sim \text{Ti}_{24}\text{Si}_{44}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_{32}$ (I und II sind neue Phasen unbekannter Struktur) läßt darauf schließen, daß einerseits Ti_3SiC_2 und $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ in Gegenwart von Nickel und andererseits die ternären Phasen des Systems Ti-Ni-Si mit Ausnahme der G-Phase in Gegenwart von Kohlenstoff nicht stabil sind.

1. EINLEITUNG

Unter Gasphasenabscheidung versteht man die Bildung einer festen Phase aus den Bestandteilen einer Gasphase ohne Auftreten einer Schmelze als Übergangsphase. Man unterscheidet zwischen physikalischer und chemischer Gasphasenabscheidung.

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD)⁺ liegen die Bestandteile der festen Phase als Elemente, Cluster oder Moleküle vor. Beispiele für die PVD sind:

- Sublimation
- Vakuum-Bedampfen
- Kathodenzerstäubung (Sputtern)
- Elektronenstrahl-Vakuum-Bedampfen
- Elektronenstrahl-Ionen-Plattieren.

Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD)⁺ geht auf VAN ARKEL¹⁾ zurück. Sie unterscheidet sich von der PVD dadurch, daß die Bestandteile der festen Phase als gasförmige oder leicht flüchtige chemische Verbindungen vorwiegend als Carbonyle, Hydride oder Halogenide in der Gasphase vorliegen und die festen Phasen durch chemische Reaktion an erhitzten Substraten gebildet werden.

Diese Reaktionen können sein:

- Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen, Metallkarbonylen oder Metallwasserstoffverbindungen z.B. Silan, German
- Reduktion von Halogeniden mit Wasserstoff
- doppelte Umsetzung wie z.B.
 $\text{Metallhalogenid} + \text{Kohlenwasserstoff} \longrightarrow \text{Karbid} + \text{Chlorwasserstoff}$

Grundbedingung für solche Reaktionen ist, daß das thermodynamische Gleichgewicht für diese Reaktionen bei der Reaktions-temperatur auf Seiten der festen Phasen liegt.

⁺) in der internationalen Literatur übliche Abkürzungen:
PVD = "Physical Vapor Deposition"
CVD = "Chemical Vapor Deposition"

1.1. Literaturübersicht und Problemstellung

1.1.1. Technologische Bedeutung und Anwendung der chemischen Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung findet in der Technik immer dann Anwendung, wenn es darum geht, Festkörper mit speziellen Eigenschaften herzustellen, die auf üblichen metallurgischen Wegen nicht erreicht werden können.

Einen umfassenden Überblick über die chemische Gasphasenabscheidung bis 1966 gibt POWELL²⁾ und über die neueste Entwicklung informieren die Tagungsberichte^{1-V)} der regelmäßig wiederkehrenden Konferenzen über die chemische Gasphasenabscheidung. Hier seien nur einige Abwendungsbeispiele genannt.

Über den neuesten Stand der Anwendung der CVD für die Halbleitertechnik berichten WANG³⁾ und SCHROFF⁴⁾ zusammenfassend. Hierzu gehören die Darstellung von hochreinen oder speziell dotierten Halbleitermaterialien und -epitaxieschichten aus Silizium^{32,33,66-69)}, Germanium^{70,71)}, GaAs²⁷⁾, Ga(As,P)⁵⁾ GaN⁶⁾ etc. sowie isolierenden Deckschichten aus SiO₂ und Si₃N₄⁷⁾. Eine Kombination dieser Verfahren mit PVD-Prozessen zur Aufbringung von Leiterbahnen ist die prädestinierte Methode zur Herstellung von integrierten Schaltungen.

Formteile aus hochschmelzenden Metallen wie W⁸⁾, Re⁹⁾, Cr¹⁰⁾, B¹¹⁾, C¹²⁾ oder Keramik wie Al₂O₃, SiO₂¹³⁾, Si₃N₄¹⁴⁾, die üblicherweise nur sintertechnisch hergestellt werden können, lassen sich wesentlich leichter und z.T. mit wesentlich verbesserten Eigenschaften durch Abscheidung auf vorgeformten Substraten, die sich teilweise nachträglich wieder entfernen lassen, herstellen.

Eine weitere Besonderheit der CVD ist, daß die Kristallite einer Schicht meist die gleiche Wachstumsrichtung (Textur) und den gleichen Habitus besitzen und durch geeignete Auswahl der Reaktionssysteme und der Versuchsparameter wie Temperatur (T), Druck (P) und Verdünnung (V) gezielte bestimmte Eigenschaften angesteuert werden können; von kompakten, feinkristallinen, unorien-

tierten über grobkristalline, texturierte Schichten zu großen Einkristallen mit speziellem Habitus und zu extrem dünnen Whiskern.

Solche Whisker können als Verstärkungsmaterialien für Verbundwerkstoffe angewandt werden. In einem zweistufigen CVD-Prozess¹⁴⁾ ist es möglich, zuerst Whisker aus Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 herzustellen und dann bei veränderten Abscheidungsbedingungen die Zwischenräume eines solchen Whisker-Filzes mit polykristallinem Material auszufüllen und so keramische Verbundwerkstoffe herzustellen.

Zur Herstellung von thermionischen Konvertern¹⁵⁾ und "heat pipes"¹⁶⁾ aus Wolfram und Rhenium wird das texturierte Wachstum und die Ausbildung spezieller einheitlicher Wachstumsflächen ausgenutzt.

Ein weiteres großes Anwendungsgebiet der chemischen Gasphasenabscheidung ist das Aufbringen von diversen Schutzschichten auf den unterschiedlichsten Materialien und Werkstücken. Als Beispiele seien die Verschleißschutzschichten aus TiC¹⁷⁾, TiN¹⁸⁾, HfC¹⁹⁾, ZrC²⁰⁾ auf spanabhebenden Werkzeugen aus Hartmetallen genannt, sowie Korrosionsschutzschichten aus Si²¹⁾, Al²²⁾, Ni²³⁾, Ta²⁴⁾ für Turbinenschaufeln und chemische Apparaturen. Nicht zu vergessen sind die Moderator - Schichten aus Kohlenstoff etc. auf Kernbrennstoffen.

Nicht zuletzt sei darauf hingewiesen, daß die chemische Gasphasenabscheidung wegen der Verfügbarkeit besonders reiner Ausgangsstoffe, eine Methode zur Reindarstellung von Metallen und Verbindungen ist. So ist die Pyrolyse von Metallhalogeniden, insbesondere der Jodide, die erstmals von VAN ARKEL¹⁾ angewandt wurde, noch immer eine der sichersten Methoden zur Reindarstellung vieler Metalle.

1.1.2 Grundlagen der chemischen Gasphasenabscheidung

Grundvoraussetzung für die chemische Gasphasenabscheidung ist, daß, wie eingangs bereits erwähnt, das thermodynamische Gleichgewicht des Reaktionssystems bei den Abscheidungstemperaturen auf Seiten der festen Phasen liegt.

Die theoretisch möglichen maximalen Ausbeuten lassen sich durch Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen aller möglichen Reaktionspartner und Produkte eines Systems bestimmen.

Solche Berechnungen der Gleichgewichtszusammensetzung von mehrkomponentigen Systemen sind nur auf abgeschlossene Systeme bei Erhaltung der Massenbilanz anwendbar und prinzipiell auf zwei Wegen möglich:

a) Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf mehrere simultan ablaufenden Reaktionen, an denen alle für möglich erachteten Reaktionspartner teilnehmen. Hierzu ist ²⁶⁻²⁸⁾ die Lösung eines nicht-linearen Gleichungs-Systems notwendig.

b) Durch Berechnung des Minimums der Funktion der freien Enthalpie des Systems unter Berücksichtigung aller möglichen Verbindungen, die aus den Komponenten des Systems gebildet werden können. Dieser Weg führt über die Lösung eines linearen Gleichungs-Systems zu den Gleichgewichtszusammensetzungen. ²⁹⁻³¹⁾

Nach beiden Methoden sind für viele Abscheidungssysteme Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichtes durchgeführt worden, wobei jedoch zumeist höchstens ein Element oder eine binäre Verbindung als feste Phase berücksichtigt wurden. Erst in jüngster Zeit ist von BERNARD ³⁰⁾ ein Rechenprogramm für die Berechnung nach Methode (b) entwickelt worden, bei dem mehrere feste Phasen berücksichtigt werden. DUCARROIR ³¹⁾ wendet dieses Programm für Gleichgewichtsberechnungen im System Ti-C-Cl-H an und zeigt u.a., daß seine Ergebnisse völlig konsistent sind mit den von REICHLE ³⁷⁾ nach Methode (a) erhaltenen Werten.

Berechnungen für die Abscheidung von Dreistoffsystemen mit dem gleichzeitigen Auftreten von drei festen Phasen liegen bisher meines Wissens noch nicht vor.

Eine Anwendung der Ergebnisse auf ein offenes System ist jedoch nur unter der Voraussetzung möglich, daß die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes schnell ist, das heißt innerhalb der Verweilzeit des reaktiven Gasgemisches in der annähernd isothermen Reaktionszone erfolgt, und wenn keine der angenommenen Teilreaktionen durch eine kinetische Hemmung behindert ist.

In der Praxis werden immer Abweichungen von den theoretisch berechneten Ausbeuten und Abscheidungsraten gefunden und es ist oft schwierig zu entscheiden, ob der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Abscheidungsraten eine kinetische Hemmung zugeordnet werden kann, oder ob möglicherweise nur ein apparativer Einfluß vorliegt. Oft überlagern sich auch verschiedene Einflüsse.

Wie schwierig die Interpretation der gefundenen Temperaturabhängigkeit der Abscheidungsraten ist, sei an dem relativ einfachen Beispiel der Siliziumabscheidung durch Reduktion der Tetrachloride mit Wasserstoff gezeigt. BYLANDER³²⁾ nimmt eine kinetische Kontrolle an und ordnet den beobachteten Wechsel der Aktivierungsenergie mit steigender Abscheidungstemperatur dem Übergang von einem geschwindigkeitsbestimmenden Adsorptions-/ Desorptionsgleichgewicht bei niedrigen Temperaturen zu einem diffusionskontrollierten Massentransport bei hohen Temperaturen zu. SEDGWICK³³⁾ findet jedoch aufgrund thermodynamischer Berechnungen, daß der berechnete Verlauf der Si-Ausbeute mit der Temperatur mit dem von BYLANDER experimentell bestimmten völlig übereinstimmt und so keine kinetische Kontrolle der Reaktion vorliegen sollte. Die experimentell bestimmte Ausbeute liegt nur um einen konstanten, apparativ bedingten Faktor (β) unter der theoretischen Ausbeute (s.a. 1.2.2.).

Bei den bisherigen Betrachtungen sind die Keimbildungsprobleme noch völlig unbeachtet geblieben, obwohl sie einen großen Ein-

fluß auf den Abscheidungsmechanismus, das Gefüge und den Habitus der Abscheidungsprodukte haben. Theoretische Ansätze zur Erfassung der Keimbildung beschränken sich vorwiegend auf einfache Modellsysteme, wie die Kondensation von Metaldämpfen auf amorphen oder einkristallinen Substraten.

ZINSMEISTER³⁴⁾ entwickelt, in Erweiterung der FRENKEL'schen Kondensationstheorie³⁵⁾ auf die Bildung von Aggregaten mit einer Teilchenzahl $n > 2$, eine kinetisch atomistische Theorie des Kondensationsvorganges, den man sich wie folgt vorstellen kann: Die auf der Oberfläche ankommenden Atome haben dort eine gewisse Verweilzeit und eine gewisse Beweglichkeit. Als Folge davon kommt es zu gewissen Zusammenstößen zwischen den einzelnen Atomen und dadurch zur Bildung von Atompaaren und durch weitere Anlagerung von Einzelatomen zur Bildung laufend größer werdender Aggregate. Gleichzeitig finden auch Zerfallsprozesse dieser Aggregate statt. Er kann zeigen, daß die Größe der Adsorptionsenergie des Einzelatoms den Kondensationsvorgang bestimmt.

Bei der Behandlung des Kondensationsvorganges nach der Keimbildungstheorie durch HIRTH³⁶⁾ ist der kritische Keim und dessen thermodynamische Stabilität der zentrale Begriff. Je nach dem Grade der Übersättigung des Systems und der Adsorptions- und Kohäsionsenergie kann die Stabilität eines zwei- oder dreidimensionalen Keimes vorausgesagt werden.

Zur experimentellen Untersuchung solcher Kondensationsvorgänge besonders in den ersten Stadien der Keimbildung eignen sich vorwiegend elektronenoptische Untersuchungsmethoden wie Feldelektronen- und Feldionenmikroskopie sowie Durchstrahlungselektronenmikroskopie und Beugung langsamer Elektronen (LEED), wie sie von NIEDERMAYER³⁷⁾ durchgeführt werden.

Elektronenoptische Untersuchungen bei der chemischen Gasphasenabscheidung sind nur bei besonders einfachen Systemen möglich, so hat z.B. BLOCHER, jr.³⁸⁾ die Zersetzung von Carbonylen im Elektronenmikroskop mithilfe einer kleinen KERR-Zelle durchgeführt. Makroskopisch spiegeln sich die unterschiedlichen Keimbildungsarbeiten in der Textur der Abscheidungen wieder, wie von G. Weise³⁹⁾ an Molybdänabscheidungen gezeigt wird.

1.1.3 Problemstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, erstmals experimentell am Beispiel der Dreistoffsysteme Ti-(Si,Ge)-C zu untersuchen, ob es möglich ist, alle Phasen und Phasengemische von ternären Systemen durch Reduktion der entsprechenden Chloride mit Wasserstoff an erhitzten Substraten darzustellen. Diese phasenanalytisch orientierte Frage zu beantworten war notwendig, da bisher derartige Untersuchungen nur bei Einstoff- und in geringem Maße auch bei Zweistoffsystemen vorlagen.

Es wurde versucht die folgenden Fragen zu beantworten:

- a) Entsprechen die abgeschiedenen Phasen und Phasengleichgewichte bei mehrphasigen Abscheidungen den nach metallurgischen Methoden aufgestellten Phasendiagrammen?
- b) Gibt es neue Phasen, die nur aus der Gasphase abgeschieden werden können oder lassen sich bestimmte Phasen nicht abscheiden?
- c) Welche Beziehungen bestehen zwischen der Zusammensetzung der Gasphase und der der Abscheidungsprodukte?
- d) Treten Gefüge und Eigenschaften auf, die auf metallurgischem Wege nicht erhalten werden können?
- e) Werden die Abscheidungsraten durch die thermodynamischen Eigenschaften der Systeme oder durch die Abscheidungskinetik, d.h. durch Keimbildung, Strömung, Gasdiffusion, Grenzschichtdiffusion oder Wachstumsmechanismen bestimmt?
- f) Lassen sich die gefundenen Zusammenhänge zwischen Gasphasenzusammensetzung und Zusammensetzung und Gefüge der festen Phasen technisch zur Verwirklichung eines neuen Typs von mehrschichtigen Schutzschichten, bei denen die Phasen benachbarter Schichten miteinander im Gleichgewicht stehen, anwenden?

1.2. Bekanntes über die Systeme Ti-(Si,Ge)-C

1.2.1. Phasen und Phasendiagramme der ternären Systeme und der binären Randsysteme

Die bekannten Phasen der binären und ternären Systeme sind in Tabelle I aufgeführt.

Die binären und ternären Phasen des Systems Ti-Si-C sind eingehend untersucht und können als gesichert angesehen werden. Lediglich die peritektoid entstehende Phase Ti_3Si ⁴⁷⁾ konnte durch die Arbeiten von NICKL⁴⁴⁾ nicht bestätigt werden und wurde auch bei den Abscheidungsversuchen im System Ti-Si⁴³⁾ nicht erhalten. Andererseits ist die Phase TiSi(r) ⁴³⁾ bisher nur aus der Gasphase abgeschieden worden und bei Transportversuchen über die Gasphase gewachsen. Bei dem Randsystem Si-C wurde auf die Aufzählung aller SiC-Modifikationen verzichtet, da bei der Gasphasenabscheidung in dem untersuchten Temperaturbereich nur kubisches $\beta\text{-SiC}$ gefunden wird. Für das Dreistoffsystem Ti-Si-C wurde auch bereits ein isothermer Schnitt durch das Zustandsdiagramm bei 1200°C von BRUKL⁶²⁾ veröffentlicht, wobei jedoch die Lage der ternären Phase Ti_3SiC_2 und der binären Phase Ti_5Si_4 korrigiert werden mußten (Abb. 1).

Für das System Ti-Ge-C liegen keine so vollständigen Untersuchungen vor. Im Randsystem Ge-C existiert keine binäre Phase.

Das binäre System Ti-Ge ist vorwiegend in den Ti oder Ge-reichen Randgebieten untersucht, wo zwei Eutektika existieren: Ge/TiGe_2 bei 98,1 Gew.% Ge⁶³⁾ bei $T_{\text{eut}} = 905^\circ$ und $\beta\text{Ti/Ti}_5\text{Ge}_3$ bei 19 Gew.% Ti_5Ge_3 bei 1360°C⁶⁴⁾, sowie die peritektoidale Umwandlung von $\beta\text{-Ti} + \text{Ti}_5\text{Ge}_3 = \alpha\text{-Ti}$ bei 3,7 % Ge und 905°C. Ein vollständiges Phasendiagramm liegt jedoch nicht vor. Außerdem wurde weder bei den Abscheidungsversuchen noch bei Schmelzversuchen von SPRENGER⁶⁵⁾ die Phase TiGe ^{53,54)} gefunden. Nach diesen Ergebnissen steht TiGe_2 mit Ti_6Ge_5 im Gleichgewicht.

Ferner wurde sowohl bei Schmelzversuchen als auch bei der Gasphasenabscheidung eine große Phasenbreite vom Ti_5Ge_3 bis etwa $\text{Ti}_{5,3}\text{Ge}_{3,3}$ beobachtet.

Von den ternären Phasen Ti_2GeC ⁶⁰⁾ und Ti_3GeC_2 ⁶¹⁾ war lediglich die Struktur bekannt, nicht aber die Phasengleichgewichte und die aufgefüllte NOWOTNY-Phase $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ ⁵⁸⁾. Der hier vorgeschlagene isotherme Schnitt durch das Phasendiagramm (Abb. 2) wurde aufgrund der bei der Gasphasenabscheidung beobachteten Phasengleichgewichte aufgestellt und durch Glühversuche gestützt.

Tabelle I

a) Phasen der binären Randsysteme

Phase	Struktur	Entstehung (metallurgisch)	Gitterkonstanten (Å)	i.d.Arbeit gefunden mit CVD	Lit.
Si	Kubisch Diamant	Schmelze, 1410°	$a_0 = 5,430$	+	40
TiSi ₂	O. rhomb. C 54	Schmelze, 1500°	$a_0 = 8,236$ $b_0 = 4,776$ $c_0 = 8,523$	+	41
TiSi(h)	o. rhomb. FeB-Typ	peritektisch, 1570°	$a_0 = 3,611$ $b_0 = 4,960$ $c_0 = 6,479$	+	42
TiSi(r)	o. rhomb.	-----	$a_0 = 18,74$ $b_0 = 7,081$ $c_0 = 3,596$	+	43
Ti ₅ Si ₄ (h)	o. rhomb. Sm ₅ Ge ₄ -Typ	peritektisch, ~1920°	$a_0 = 6,645$ $b_0 = 6,506$ $c_0 = 12,69$	+	44
Ti ₅ Si ₄ (r)	tetrag. Zr ₅ Si ₄ -Typ	~ 1300°, ?	$a_0 = 6,713$ $c_0 = 12,171$	+	45
Ti ₅ Si ₃	hexag. Mn ₅ Si ₃ -Typ	Schmelze, 2130°	$a_0 = 7,452$ $c_0 = 5,148$	+	46
Ti ₃ Si	tetrag. Ti ₃ P-Typ	peritektoid, 1170°	$a_0 = 10,196$ $c_0 = 5,097$	-	47
β-Ti	kub. (i)	Schmelze, 1670° > 900°	$a_0 = 3,3065$	-	48
α-Ti	hexagonal	< 900°	$a_0 = 2,950$ $c_0 = 4,686$	-	49
TiC	kub. (NaCl)	Schmelze, 2776°	$a_0 = 4,328$	+	50
β-SiC	kubisch		$a_0 = 4,34$	+	51
Ge	kub. Diam.	Schmelze, 937,4°	$a_0 = 5,65735$	+	52
TiGe ₂	o. rhomb. C 54	peritektisch?	$a_0 = 8,864$ $b_0 = 5,030$ $c_0 = 8,594$	+	53
TiGe	FeB-Typ(?) o. rhomb.	peritekt.	$a_0 = 6,834$ $b_0 = 3,808$ $c_0 = 5,235$	-	54 55

Phase	Struktur	Entstehung (metallurgisch)	Gitterkonstanten (Å)	i.d.Arbeit gefunden mit CVD	Lit
Ti_6Ge_5	o. rhomb.	peritekt ?	$a_0=16,915$ $b_0= 7,954$ $c_0= 5,233$	+	56
$Ti_5G_{3,3}$	hexagonal Mn_5Si_3 -Typ	?	$a_0= 7,663$ $c_0= 5,312$	+	57
Ti_5Ge_3	hexagonal Mn_5Si_3 -Typ	Schmelze	$a_0= 7,537$ $c_0= 5,223$	+	46

b) ternäre Phasen

Phase	Struktur	Entstehung (metallurgisch)	Gitterkonstanten (Å)	i.d.Arbeit gefunden mit CVD	Lit
$Ti_5Si_3C_x$	hexagonal NOWOTNY-Phase	Schmelze	$a_0= 7,447-7,434$ $c_0= 5,143-5,166$	+	58 62
Ti_3SiC_2	hexagonal Komplekxkarbid	peritektisch	$a_0=3,068$ $c_0=17,66$	+	59
$Ti_5Ge_3C_x$	hexagonal NOWOTNY-Phase	Schmelze	$a_0= 7,549$ $c_0= 5,258$	+	d.A.
Ti_2GeC	hex. H-Phase	peritektisch	$a_0= 3,079$ $c_0=12,93$	+	60
Ti_3GeC_2	hexagonal Komplekxkarbid	peritektisch	$a_0= 3,077$ $c_0=17,76$	+	61

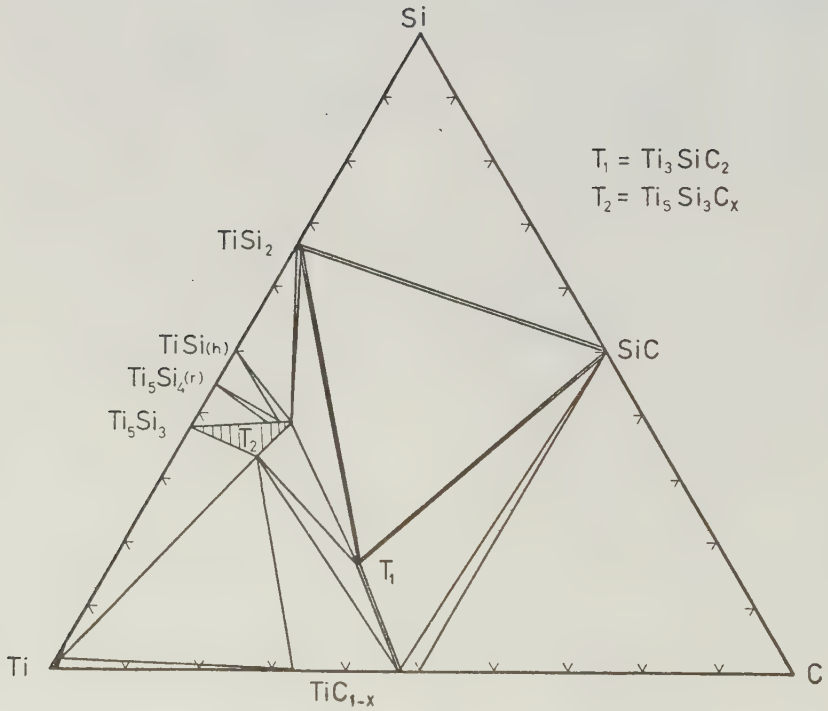


Abb. 1: Zustandsdiagramm: Ti-Si-C nach BRUKL⁶²⁾
 Isothermer Schnitt bei 1200°C, die Lage
 der Phase Ti_3SiC_2 (T_1) wurde entsprechend⁶⁰⁾
 korrigiert; ferner wurde U-1 nach⁴⁴⁾ als Ti_5Si_4
 eingesetzt.

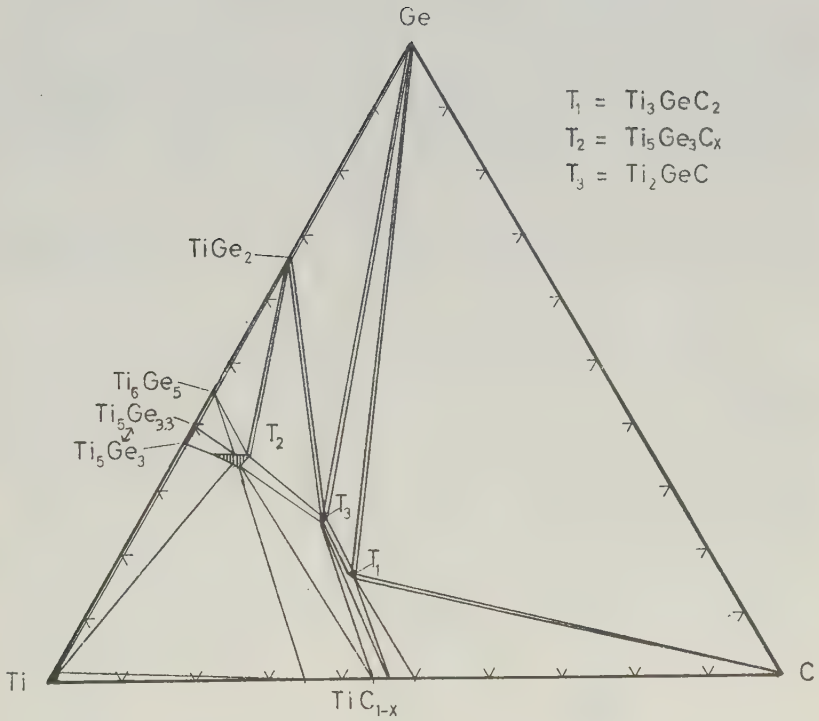


Abb. 2: Isothermer Schnitt bei 850°C
durch das Zustandsdiagramm
Ti-Ge-C (Vorschlag)

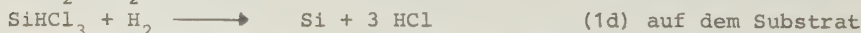
1.2.2. Bekanntes über die chemische Gasphasenabscheidung der Elemente, der binären Randsysteme und der ternären Systeme Ti- (Si,Ge)-C

Über die chemische Gasphasenabscheidung der reinen Elemente der beiden ternären Systeme liegen in der Literatur zahlreiche Arbeiten vor, sowohl experimentelle Studien, als auch Berechnungen, des thermodynamischen Gleichgewichtes.

Die Silizium- und Germanium-Abscheidung wurde zur Herstellung von Halbleitermaterialien ausführlich studiert. Gleichgewichtsberechnung für die Siliziumabscheidung mit dem Reaktionssystem:



von LEVER⁶⁴, HARPER⁶⁷ u. SIRTIL⁶⁸ zeigen übereinstimmend, daß die Abscheidung ab etwa 800°C möglich ist, was mit den experimentellen Ergebnissen von SIRTIL⁶⁸ THEUERER⁶⁹, BYLANDER³² und SEDGWICK³³ im wesentlichen übereinstimmt. Die Größe und Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur werden von den verschiedenen Autoren teils der Abscheidungskinetik^{32,69} oder, wie z.B. SEDGWICK³³, den thermodynamischen Eigenheiten des Systems zugeordnet. Nach SEDGWICK ist folgendes Reaktionsschema in Übereinstimmung mit den Berechnungen von LEVER am wahrscheinlichsten:

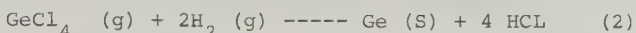


SEDGWICK nimmt aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten ein Quasi-Gleichgewicht an, da die berechneten Ausbeuten den gleichen Verlauf mit der Temperatur zeigen. Die gemessenen Ausbeuten sind jedoch um einen apparativ bedingten Faktor ($\beta^\dagger$) niedriger.

[†]) Beziehung nach SEDGWICK: $J = \alpha \cdot \beta \cdot D$ (1e)

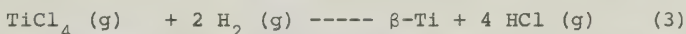
(J = Abscheidungsrate, D = Durchsatz, α = thermodynamisch bedingter maximaler Umsatzfaktor, β = apparativ bedingter Umsatzfaktor, der innerhalb eines begrenzten Temperaturintervalls konstant ist)

Über die Germanium-Abscheidung mit dem Reaktionssystem:



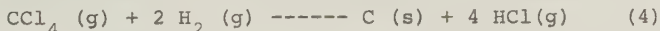
liegen aus neuerer Zeit Arbeiten von PETRUSEVICH⁷⁰⁾ und SILVESTRI⁷¹⁾ vor. Nach thermodynamischen Berechnungen von SILVESTRI ist die Abscheidung ab 300°C möglich, erreicht bei 500°C ein Maximum und sinkt mit steigender Temperatur langsam ab. Experimentell ist erst ab 500°C eine Abscheidung zu beobachten, jedoch läßt sich für die Temperaturabhängigkeit das Quasi-Gleichgewichts-Modell von SEDGWICK anwenden. Das Reaktionsschema für die Silizium-Abscheidung läßt sich sinngemäß auf die Germanium-Abscheidung übertragen.

Die Abscheidung von Titanmetall mit dem Reaktionssystem:



ist nach neueren Berechnungen von REICHLE^{28,72)} und DUCARROIR³¹⁾ mit thermodynamischen Daten aus den JANAF-Tabellen⁷³⁾, in Übereinstimmung mit früheren Berechnungen von KUBASCHEWSKI⁷⁴⁾, nicht möglich. (Abb. 3) Experimentelle Arbeiten von REICHLE²⁸⁾, ELYUTVIN⁷⁵⁾ sowie eigene Arbeiten⁴³⁾ zeigen als Bestätigung, daß die Reduktion von TiCl_4 nur dann erfolgt, wenn durch Reaktion mit dem Substrat oder einem weiteren Bestandteil der Gasphase eine Titanverbindung, z.B. TiC oder Titansilizide, gebildet werden kann.

Die Abscheidung von Kohlenstoff mit dem Reaktionssystem



ist thermodynamisch bei allen Abscheidungstemperaturen möglich, muß jedoch, wie von REICHLE²⁸⁾ beschrieben und durch eigene Beobachtung bei dieser Arbeit bestätigt, einer kinetischen Hemmung unterliegen, da keine Abscheidung von reinem Kohlenstoff erfolgt und bei zweiphasigen Abscheidungen $\text{TiC}+\text{C}$ der Kohlenstoff nur als dünne Schicht auf der Oberfläche der stark im Wachstum gestörten TiC -Kristallite auftritt.

In Tabelle II sind die theoretisch möglichen Ausbeuten für die Abscheidung der reinen Elemente unter den für diese Arbeit gewählten Versuchsbedingungen (s.a. Tab. IV u. V) zusammengestellt. Es ist zu erkennen, daß bis auf die Kohlenstoffab-

Tabelle II: Theoretisch mögliche Ausbeuten der Elemente
bei den angewandten Versuchsbedingungen ⁺⁾

Element	Lit:	theoretische Ausbeute (%) bei T _s : (°C)					Reaktions- system
		944	1051	1160	1268	1379	
Ti	28, 31 ⁺⁺⁾	--	--	--	--	--	TiCl ₄ , (CCl ₄), H ₂ ²⁸
							TiCl ₄ , (CH ₄), H ₂ ³¹
TiC	28	53	81	94	97	99	TiCl ₄ , CCl ₄ , H ₂
C (TiC)	31 ^{x)}	83	91	95	98	99	CH ₄ , (TiCl ₄), H ₂
	31 ^{xx)}	74	80	85	88	90	"
Si	66	30	54	67	70	70	SiCl ₄ + H ₂
	68 b	21	36	47	51	52	"
Ge	71 ^{xxx)}	43	42	39	36		GeCl ₄ + H ₂

⁺⁾ siehe auch Tabelle V

⁺⁺⁾ Titanabscheidung erst ab 1800°C bei m_{H/Cl} = 2500 zu etwa 20%
möglich; erst bei m_{H/Cl} = 12500 setzt sie bereits bei 1400°C ein

^{x)} m_{C/Ti} = 10³; m_{C/H} = 0.11

^{xx)} extrapoliert für m_{C/H} = 0.023

^{xxx)} extrapoliert für die o.g. Temperaturen

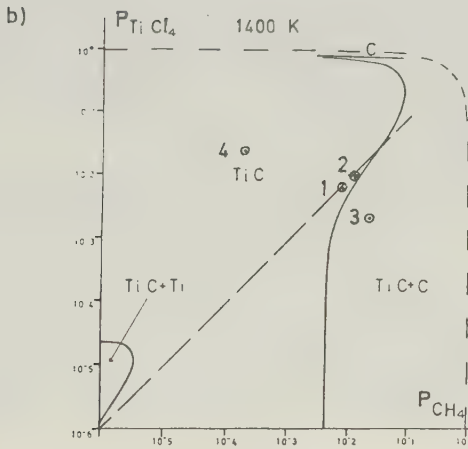
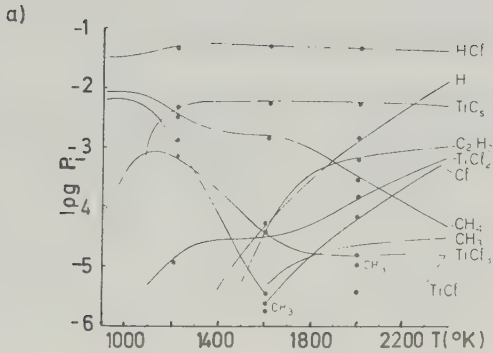


Abb. 3: Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts im System
Ti-Cl-H

a) Gleichgewichtsmolenbrüche:—nach REICHLE²⁸⁾

• nach DUCARROIR³¹⁾

b) Ein- und zweiphasige Abscheidungsgebiete in Abhängigkeit der Ausgangskonzentrationen; $T = 1400^{\circ}\text{K}$; $P = 1 \text{ atm}$; nach DUCARROIR³¹⁾

⊙ experimentelle Bedingungen: (1) REICHLE²⁸⁾

(2-4) diese Arbeit

	1	2	3	4
Ti/C	1:1.25	1:1.14	1:11.4	1:0:1.14

scheidung die Abscheidung der reinen Elemente entweder garnicht oder nur bedingt möglich ist.

Dieser Arbeit vorausgegangen waren intensive eigene Untersuchungen der chemischen Gasphasenabscheidung des binären Systems Titan-Silizium⁴³⁾. Das wesentliche Ergebnis dieser Arbeit war, daß alle binären Phasen des Systems (s.Tab.I), die alle keine meßbaren Phasenbreiten besitzen, jeweils innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches ($\Delta X_{I,g}$) der Gasphase mit einem bis um eine Zehnerpotenz variablen Molverhältnis $TiCl_4/SiCl_4$ einphasig abgeschieden werden. Diese sogenannten "Gasphasenbreiten" wurden auch bei Abscheidung im Teilbereich $TiSi_2/TiSi$ von PETRUSEVICH⁷⁶⁾ beschrieben.

Parallel zu diesen Untersuchungen über die Dreistoffsysteme wurden Untersuchungen über die Randsysteme Titan-Kohlenstoff von NICKL⁷²⁾ u. REICHLE²⁸⁾ und Silizium-Kohlenstoff von NICKL⁷⁷⁾ durchgeführt, deren Ergebnisse nahtlos mit den daran angrenzenden Bereichen in dem ternären System Ti-Si-C zusammen passen.

In dem System Si-C⁷⁷⁾ wurde neben den zweiphasigen Abscheidungs-bereichen Si/ β -SiC und β -SiC/C eine große "Gasphasenbreite" für die Abscheidung von reinem β -SiC gefunden.

Auch für die Abscheidung von reinem $TiC_x^{28,72)}$ wurde eine große "Gasphasenbreite" beobachtet, jedoch steigt bei einer Variation des Molverhältnisses: $m_{C/Ti}$ in der Gasphase von 0,1 bis 1,25 der Kohlenstoffgehalt in TiC_x von $x = 0,8$ bis $x = 1,0$ nahezu linear an.

Ferner lag zu Beginn dieser Arbeit die Diplomarbeit von LUXENBERG⁷⁸⁾ zur Reindarstellung des Komplexkarbides Ti_3SiC_2 vor, wobei auch zwei- und dreiphasige Abscheidungen mit den Gleichgewichtsphasen $TiSi_2$, $Ti_5Si_3C_x$ und TiC beobachtet wurden und deren Verwachsungen teilweise untersucht worden sind. Diese Arbeiten waren der Ausgangspunkt für die vorliegenden Untersuchungen.

1.2.3. Konzept der angepaßten Schutzschichten und Systemauswahl

Fast alle bisher bekannten Oxydations- und Korrosionsschutzschichten haben den Nachteil, daß die den Schutz bewirkenden Elemente für die mechanischen Eigenschaften des Grundmaterials schädlich sind. Der bei den hohen Einsatztemperaturen erhebliche Diffusionsausgleich führt daher zu einer fortschreitenden Schwächung des tragenden Querschnittes der beschichteten Teile. ⁷⁹⁻⁸⁶⁾

Diese negative Erfahrung ließ die Erprobung eines neuen Schutzschichtkonzeptes sinnvoll erscheinen. Es basiert auf der berechtigten Annahme, daß die Diffusion dann am geringsten, wenn die Phasen benachbarter Schichten miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen und die als Diffusionsbarriere dienende Phase einen möglichst hohen Schmelzpunkt besitzt.

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Beziehungen zwischen der Gasphasenzusammensetzung und Art und Zusammensetzung der Abscheidungsprodukte im System Ti-Si-C und die daraus gewonnene Erkenntnis, daß es möglich sein muß, durch kontinuierliche Variation des Molenbruchs der Elemente in der Gasphase eine Schichtfolge zu erhalten, bei der die Phasen benachbarter Schichten miteinander im Gleichgewicht stehen, ließ die Verwirklichung eines neuen Schutzschichtkonzeptes möglich erscheinen.

Als Diffusionsbarriere aus dem System Ti-Si-C bot sich TiC an, da dieses bei einer Löslichkeit von 6,2% TiC im Nickel mit diesem im Gleichgewicht steht⁸⁷⁾ (Abb. 4). Der TiC-Schicht sollten mehrere Zwischenschichten entsprechend den zu durchlaufenden Phasenfeldern des Abscheidungs- und Zustandsdiagrammes folgen: z.B. $\text{TiC} + \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ / $\text{TiC} + \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{SiC}$ / $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{SiC}$ / $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{SiC} + \text{TiSi}_2$.

Die letzte dieser Zwischenschichten steht mit der angestrebten Korrosions- und Oxidationsschutzschicht aus $\text{TiSi}_2 + \text{SiC}$ im Gleichgewicht. Die feindispersen SiC -Einlagerungen im TiSi_2 (s.a. Abb. 15 a) sollen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der TiSi_2 -Schicht dienen.

Von einer Schicht aus stöchiometrischem Titankarbid war zu erwarten, daß sie wegen des hohen Schmelzpunktes von TiC (2776°C) und der dicht gepackten NaCl -Struktur eine gute Diffusionsbarriere sein sollte. Durch Reaktion mit den Legierungselementen (Cr , Ta , W , Mo) war äußerstenfalls die Bildung von Mischkarbiden M_{23}C_6 ⁸⁸⁾ oder M_6C ^{89,90)} zu erwarten. In der so aufgebauten, bezüglich ihrer thermodynamischen Gleichgewichte untereinander "angepaßten" mehrstufigen Schutzschicht sollten die Diffusionsphänomene auf ein Minimum reduziert sein.

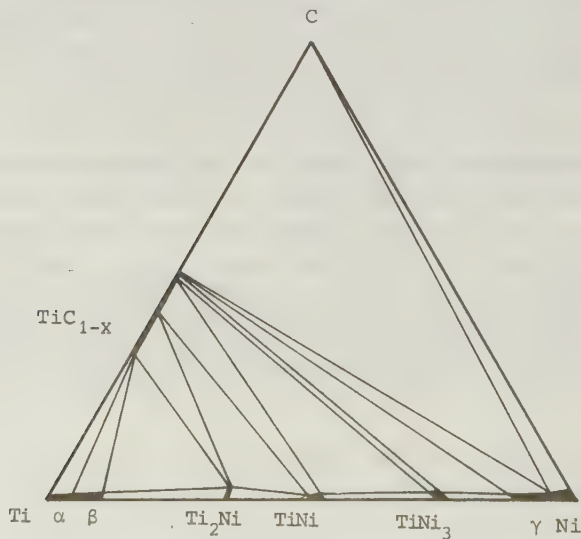
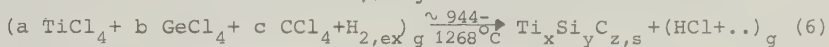
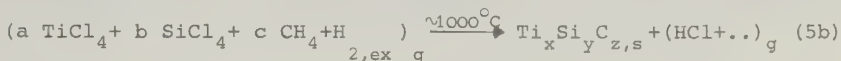
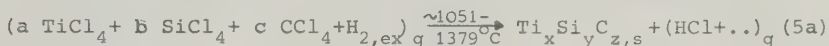


Abb.: 4 Isothermer Schnitt durch das Zustandsdiagramm: Ti-Ni-C ⁸⁷⁾; 750°C .

2. Experimentelles

2.1. Arbeitsweise und Reaktionssysteme

Den Abscheidungsversuchen in den ternären Systemen Ti-Si-C und Ti-Ge-C lagen die folgenden Reaktionssysteme zugrunde:



a, b und c sind die Molzahlen der Elemente Titan, Silizium und Kohlenstoff in der Gasphase. Die sich aus einer Kombination a_1, b_1, c_1 bei Vernachlässigung des überschüssigen Wasserstoffs ergebenden Molenbrüche $x_{i,g}$ entsprechen somit einem bestimmten Punkt in dem Abscheidungsdiagramm (Abb. 10-12 u. 22-24).

Durch Reaktion der verdampften Gemische der Tetrachloride von Titan, Silizium (Germanium) und Kohlenstoff (5a, 6) bzw. der Tetrachloride von Titan und Silizium und Methan (5 b) mit Wasserstoff an den induktiv erhitzten Substraten (s. Abb. '5) bilden sich auf diesen Schichten aus den intermetallischen Verbindungen der Dreistoffsysteme.

Für die grundlegenden Untersuchungen der Beziehung zwischen Gasphasenzusammensetzung und Art und Zusammensetzung der festen Phasen werden die Reaktionssysteme (5a) und (6) verwendet, da hierbei durch Mischen der flüssigen Tetrachloride wegen der sehr genauen Dosierbarkeit von Flüssigkeiten für die ganze Reaktionszeit ein sehr konstanter Molenbruch ($x_{i,g}$) ($i = \text{Ti, Si(Ge), C}$) und ein sehr konstanter Durchsatz der Chloride in dem Ausgangsreaktionsgemisch gewährleistet war.

Für die Aufbringung der Schutzschichten wurden die Reaktionssysteme (5a,b) verwendet und, wie unter (2.1.6. näher beschrieben, eine gezielte Molenbruchvariation während der Abscheidungszeit durchgeführt.

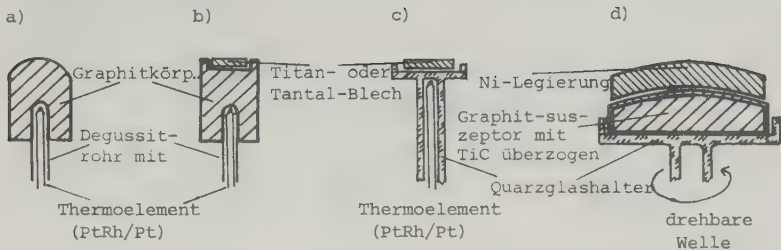
2.1.1. Qualität der Ausgangssubstanzen und Substrate

In Tabelle III sind die verwendeten Ausgangssubstanzen und Substratmaterialien aufgelistet.

Tabelle III: Reagentien und Substratmaterialien

Substrat	Reinheit	Hersteller
TiCl ₄	99,5%, wasserfrei Si 0,005% Al, Fe, V je 0,0001% oder Destilliert: 1 m Füllkörperkolonne Fraktion: 134-137°C	Schuchardt Ti (059) Titan-Gesell- Leverkusen
SiCl ₄	Halbleiterqualität oder Selectipur R 99,999%	Wacker, Chemitro- nic Merck, Darmstadt
GeCl ₄	Halbleiterqualität 99,99%	Vielle Montagne, Balen
CCl ₄	p.A., Verunreinigung ohne Hal. Kohlenwasser-Nr. 2222 stoffe <1 ppm	Merck, Darmstadt
H ₂ , CH ₄ /H ₂	nachgereinigt 99,999%	Linde AG, Lohhof
<u>Substrate:</u>		
Graphit	Spektralkohle, RW III	Ringsdorff, Godesbg.
Titan	Tikrutan: 99,99%	Krupp, Essen
Tantal	99,99%	Plansee-Werke, Reutte
IN 100	Feinguß	Rheinstahl, Gie- ßerei AG Bochum
M 246	Ni-Basis	"
M 002	Legierun- gen	"

Abb. 5: Substratformen (1:1)



2.1.2. Abscheidungsanlage für die Systemuntersuchungen

Die Abscheidungsanlage ist die gleiche, wie sie für die Abscheidungsversuche im System Ti-Si⁴³⁾ verwendet wurde. Abb. 6 zeigt schematisch die Versuchsanordnung:

Das flüssige Gemisch der Tetrachloride wird von der Kolbendosierpumpe (5) mit konstanter Geschwindigkeit (: 1,3 ml/h o. 1,0 ml/h) in den Verdampferraum (6) gedrückt und bei ca. 150°C verdampft; ein Quarzfaserdocht in der Einspritzkapillare verhindert eine Entmischung. Ein konstanter Strom von nachgereinigtem Wasserstoff (10±0.5 l/h) aus einer Stahlflasche (1) mit einem Druckminderer (2) entspannt und durch ein Durchflußmeßrohr (3) kontrolliert, wird in einer auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gekühlten, mit Aktivkohle gefüllten Kühlfalle (4) von Wasser und Sauerstoffspuren befreit und im Verdampfer (6) mit den Tetrachloriddämpfen vermischt.

Dieses reaktive Gasgemisch mit einem Gesamtdruck von 715 ± 15 Torr strömt in das Reaktionsrohr (7) und reagiert an den durch die Hochfrequenz-Spule (8) induktiv auf 944-1379°C erwärmten Abscheidungskörpern (9) unter Bildung der festen Phasen und Phasengemischen der untersuchten Systeme. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden in einer Kühlfalle (10) ausgefroren. Die Temperatur der Abscheidungskörper wird über einen Spiegel (11) pyrometrisch bestimmt und mit einem Thermoelement (12) überwacht und geregelt.

In Abb. 7 ist das Reaktionsrohr im Detail gezeigt.

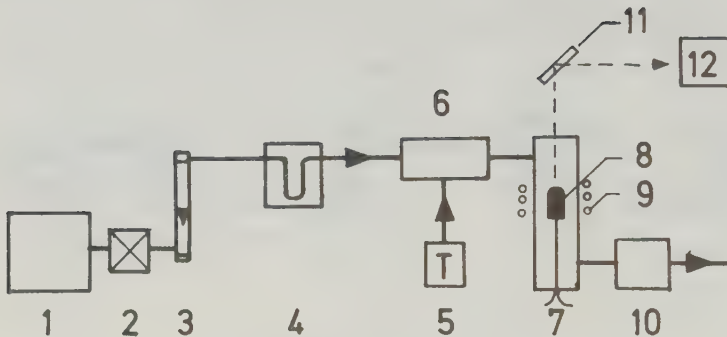
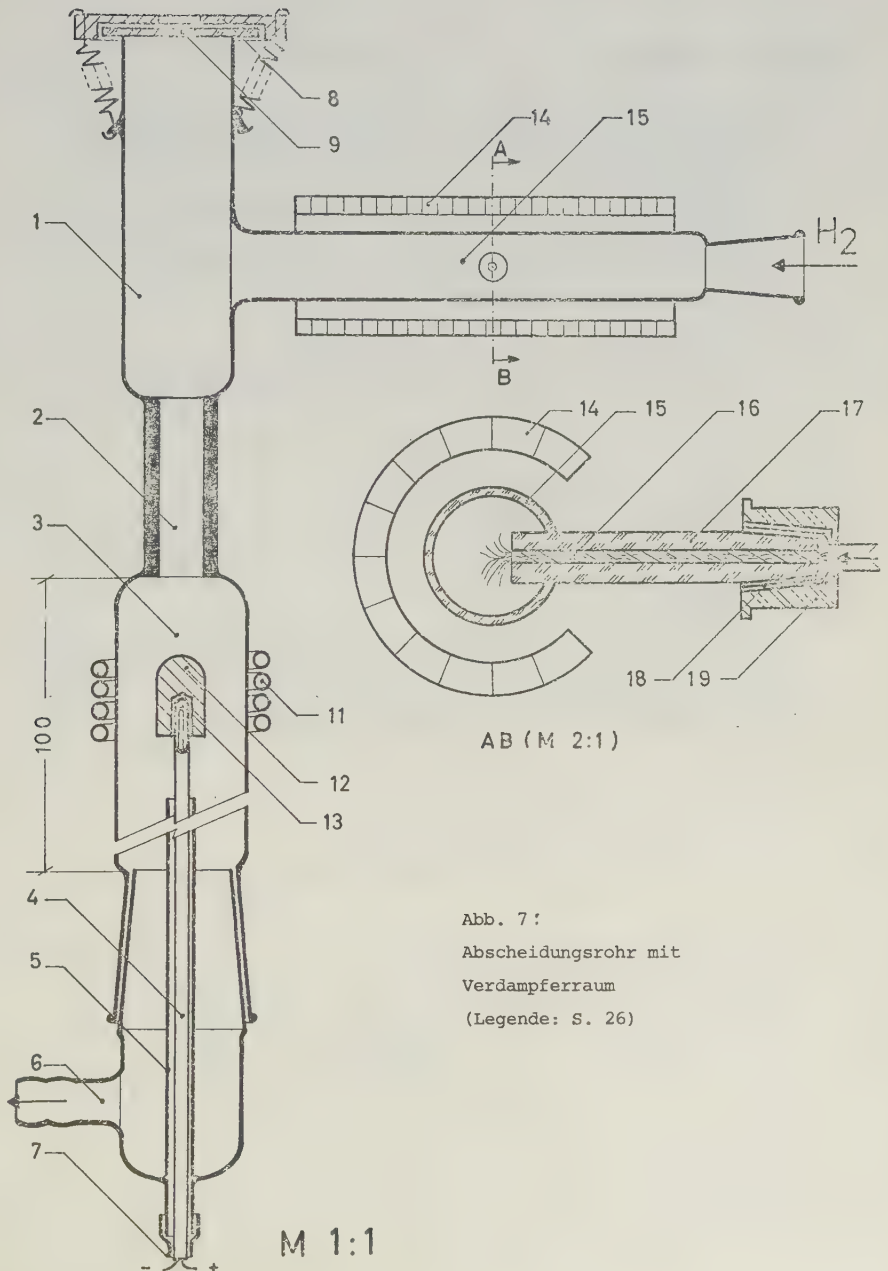


Abb. 6: Fließschema der Abscheidungsanlage für die Untersuchungen der Systeme.

- 1 H_2 -Flasche
- 2 Druckminderer, Fa. DRAEGER, Typ Saturn, Regulus (1000 mm WS)
- 3 Durchflußmeßrohr: FISCHER u. PORTER Nr. 08F-1/16-12-4/36 mit Tantal-Schwimmer
- 4 Kühlfalle, mit Aktivkohle gefüllt, mit fl. Stickstoff zum ausfrieren von H_2O - und O_2 -Spuren
- 5 Kolbendosierpumpe für flüssiges Gemisch der Tetrachloride
 - a) Eigenbaupumpe mit Teflonkolben und Glaszylinder einer Injektionsspritze für 10 ml, Förderleistung: $1,3-1,0 \pm 0,02$ ml/h
Antrieb: Labormotor Typ D 73, Untersetzung 10:1. Heidolf-Elektro KG
 - b) Labordosierpumpe, LDP 11 A Nr. 001952, Fa. Labotron
Förderleistung: $1,00 \pm 0,01$ ml/h
- 6 Verdampferrohr aus Quarzglas; Temp.: $150-200^\circ C$
- 7 Abscheidungsrohr (Quarzglas) fest mit Verdampferrohr 6 verbunden
- 8 Abscheidungskörper aus Spektralkohle: Fa. RINGSDORFF, Qual. RW III
- 9 HF-Spule, PHILIPS-Generator, Typ DS 1001, 1 kW, 800 kHz
- 10 Kühlfalle mit flüssigem N_2 zum Ausfrieren der Reaktionsgase
- 11 Ulenkspiegel für pyrometrische Temperaturbestimmungen
- 12 Mikro-Pyrometer



Legende zu Abb.: 7

- 1 Abscheidungsrohr mit Verdampferraum (15) (Quarzglas)
- 2 Verengung zur Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit
- 3 Abscheidungsraum
- 4 Substratträger mit eingeführtem Thermoelement (13)
 DEGUSSIT-Al-Rohr
- 5 Führungsrohr aus Quarzglas für Substratträger (4)
- 6 Abgasstutzen, Geräteglas
- 7 Gummimuffe
- 8 Aluminiumring zum Aufpressen des Schauglases (9)
- 9 Schuglas aus Quarzglas, plangeschliffen für Pyrometrie
- 11 HF-Spule, Silber-Rohr $\varnothing$ 3 mm, für Philips-Generator
 Typ DS 1001, 1 kW, 800 kHz
- 12 Abscheidungskörper, s.a. Abb. 5
- 13 Thermoelement aus PtRh/Pt
- 14 Verdampferofen, ca. 150°C, elektr. Widerstandsheizung
- 15 Verdampferraum
- 16 Glasfaser-Docht
- 17 Anschlußstutzen für Zufuhr der Tetrachloride, Quarzglas
- 18 TEFLON-Schlauch, $\varnothing$ 2,5 mm, aufgeweitet
- 19 Plastikmuffe zum Anpressen des Schlauches

2.1.3. Temperaturmessung

Die Temperatur der Kohlesubstrate wurde vor Beginn der Abscheidung pyrometrisch durch das aufgesetzte Schauglas (9) aus Quarzglas (s. Abb. 6) und einen Umlenkspiegel gemessen und danach die unter 2.1.4. beschriebene Regelung entsprechend eingestellt, wobei die dabei gemessene Thermospannung als Soll-Wert diente. Die so festgelegte Temperatur wurde während des gesamten Abscheidungsversuches beibehalten. Diese Arbeitsweise war notwendig, da nach Einsetzen der Abscheidung die Strahlungsverhältnisse völlig und unkontrollierbar verändert werden.

Die am Mikropyrometer (PYRO-Werke, Hannover, Typ 2905) abgelesene schwarze Teilstrahlungstemperatur muß noch korrigiert werden, da Graphit ein grauer Strahler ist, und die Strahlung durch die Absorption des Quarzfensters, des Spiegels und der Vorsatzlinse für 640 - 1200 mm Meßabstand geschwächt wird. Die Korrektur für die Vorsatzlinse ist von den PYRO-WERKEN für 1000°C mit + 7°C und für 1500°C mit + 13°C angegeben. Die weiteren Korrekturen erfolgen nach EULER u. LUDWIG⁹⁴⁾ gemäß der Näherungsformel:

$$\Delta T \approx \frac{T^2 \cdot \lambda}{C_2} (\ln \epsilon + \ln D) \quad (7)$$

ϵ = Emissionskoeffizient (tabelliert);

$$\epsilon_{\text{Graphit}} = 0,85$$

D = Durchlässigkeit des Quarzfensters und des Spiegels, bestimmt durch Vergleich der Temperatur eines konstanten Strahlers, gemessen auf dem direkten Weg und über Spiegel und Quarzfenster.

Für diese Anordnung ist $D = 0,642$

$$C_2 = \frac{h \cdot c}{k} = 1,43878 \cdot 10^8 \text{ (} \overset{\circ}{\text{Å}} \cdot \text{Grad)}$$

$$\lambda = 6500 \text{ } \overset{\circ}{\text{Å}}$$

Die Einstellgenauigkeit des Pyrometers beträgt bei 1000°C etwa $\pm 2^\circ$. Dann lassen sich die gemessenen Temperaturen zu folgenden wahren Werten korrigieren. (s. Tab. V.)

Tabelle IV.: Temperaturkorrektur ($^\circ\text{C}$)

Pyrom. Tempe- ratur ⁺	Absorptionskorrektur		Fehler:		wahre Tempe- ratur	Gesamt- fehler
	Fenster+ Spiegel	Linse	Ables.	Regel.		
900	38	6	± 2	± 3	944	± 5
950	41	6.5	± 2	± 3	998	± 5
1000	44	7	± 2	± 4	1051	± 6
1100	52	8	± 2	± 6	1160	± 8
1200	59	9	± 3	± 8	1268	± 11
1300	68	11	± 3	± 10	1379	± 13

⁺ gemessen an dem unbeschichtetem Graphit-suszeptor mit einem Glühfaden-Mikropyrometer.

2.1.4. Temperaturregelung

Um Temperaturschwankungen während der Versuche zu vermeiden, wurde zur automatischen Temperaturregelung ein PtRh/Pt-Thermoelement in den Substrathalter Fig. 6, eingeführt. Mit der Thermospannung wurde über einen Regler, nach Kompensation auf eine Spannung von 0 - 2 mV, ein Hg-Relais gesteuert, das bei Übersteigen einer vorgegebenen Soll-Spannung einen Zusatzwiderstand in den Primärkreis des Regeltransformators des HF-Generators einschaltet und so dessen Leistung um $\approx 10\%$ mindert. Zur Kontrolle wurde die kompensierte Thermospannung durch einen Schreiber der Fa. ULTRAKUST, Type 2201 registriert.

Durch diese Regelung konnte eine periodische Schwankung der Temperatur um einen konstanten Mittelwert erreicht werden, der bei $944^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ betrug und sich bei 1379°C auf $\pm 10^{\circ}\text{C}$ erhöhte.

Für die Bestimmung der Oberflächentemperatur der Substrate wurde jedoch die pyrometrische Bestimmung beibehalten, (s. Kap. 2.1.3.). Die thermoelektrische Temperaturmessung und -regelung diente somit zur Einhaltung der pyrometrisch bestimmten Temperatur.

2.1.5. Abscheidungsbedingungen und Versuchsreihen für die System-Untersuchungen

Die apparativen Versuchsbedingungen waren in erster Näherung für alle durchgeführten Abscheidungsversuche gleich: Lediglich dadurch, daß die selbstgebaute Dosierpumpe (Förderleistung 1,3 ml/h) gegen die Dosierpumpe LDP der Fa. LABOTRON (1 ml/h) ausgetauscht wurde (s. Tab. IV) sind zwei, in ihren Bedingungen leicht voneinander abweichende Versuchsgruppen entstanden.

Auch innerhalb der Versuchsgruppen war die Summe der eingesetzten Mole der Tetrachloride nicht für alle Gemischzusammensetzungen die Gleiche, da immer konstante Flüssigkeitsvolumina dosiert wurden und die verschiedenen Tetrachloride unterschiedliche Dichten haben ($D_{\text{TiCl}_4}^{20} = 1,726\text{g/cm}^3$, $D_{\text{SiCl}_4}^{20} = 1,483\text{g/cm}^3$, $D_{\text{CCl}_4}^{20} = 1,595\text{g/cm}^3$, $D_{\text{GeCl}_4}^{20} = 1,879\text{g/cm}^3$).

Bei konstantem Wasserstoffdurchsatz (10 l/h) führt dies zu unterschiedlichen Werten des Molverhältnisses: Wasserstoff/Chlor ($m_{\text{H/Cl}} = 16,56$ bis $18,85$ bzw. $21,53$ bis $24,50$), je nach Gasphasenzusammensetzung. Die Durchsatzwerte sind in Tab. IV zusammengefaßt.

Zur systematischen Untersuchung aller Konzentrationsbereiche der beiden ternären Systeme wurde, soweit noch nicht in früheren Arbeiten geschehen (1.2.2.), der Molenbruch der jeweiligen Elemente der binären Randsysteme systematisch variiert. Sodann

wurden die Dreistoffsysteme auf sogenannten Konzentrationsgeraden durchfahren, indem jeweils das Verhältnis zweier Komponenten in der Gasphase konstant gehalten wurde und nur der Molenbruch der Dritten stufenweise von 0 bis 1 gesteigert wurde. Tabelle VI zeigt die Bedingungen dieser Konzentrationsgeraden. Das Verfahren sei an der Konzentrationsgeraden (a) erläutert (Abb. 11):

Wählt man zuerst eine CCl_4 -freie Gasphase, aus der nur TiSi_2 abgeschieden wird (z.B. $X_{\text{Ti(g)}} = 0,342 \hat{=} m_{\text{Ti/Si}} = 0,52 = \text{Konst.}$) und steigert dann bei konstant gehaltenem Molverhältnis $m_{\text{Ti/Si}}$ den CCl_4 -Anteil der Gasphase, so verändert man die Zusammensetzung der Gasphase entlang der Konzentrationsgeraden (a) und gelangt schließlich in die CCl_4 -Ecke mit $X_{\text{C(g)}} = 1$.

Zur endgültigen Festlegung der Lage der Phasenfelder wurden aufgrund der Ergebnisse der Phasenanalyse noch zusätzliche Stichversuche zwischen diese Konzentrationsgeraden gelegt. Mit jedem Gemisch wurden jeweils bei drei verschiedenen Temperaturen Abscheidungen durchgeführt:

Ti-Si-C System: 1051, 1268, 1379°C

Ti-Ge-C " : 944, 1160, 1268°C

Bei allen Abscheidungen, bei denen eine Aufkohlung durch die Graphitsubstrate möglich sein konnte, wurden Vergleichsversuche auf Tantalsubstraten (7 x 7 x 0,5 mm) durchgeführt und nur diese Ergebnisse für die Aufstellung der Abscheidungsdiagramm berücksichtigt.

Im allgemeinen war jedoch die sich fast bei jeder Abscheidung primär bildende TiC-Schicht eine ausreichende Diffusionsbarriere und der Einfluß des Substrates konnte sicher abgegrenzt werden.

Tabelle V: Durchsatzwerte +)

Tetrachloride		Wasserstoff		Vol-% (g)	Vol-% (g)	l/h	mol/h	Molver- hältnis m H/Cl	Vers. Nr.
ml/h	mol/h. 10 ²	mol/h. 10 ²	Vol-% (g)						
TiCl ₄	1.3	1.183	2.58	10	0.446	97.42	18.85	Ti-Si:	0157-0300
SiCl ₄	1.3	1.136	2.48	10	0.446	97.52	19.63	Ti-Ge:	0350-0375
GeCl ₄	1.3	1.139	2.49	10	0.446	97.51	19.58	Ti-Si-C:	0900-0999 ++)
CCl ₄	1.3	1.347	2.93	10	0.446	97.07	16.56		0800-0829
TiCl ₄	1.0	0.910	2.00	10	0.446	98.00	24.5	Ti-Ge:	0376-0381
SiCl ₄	1.0	0.874	1.92	10	0.446	98.08	25.51	Ti-Si-C:	0830-0899
GeCl ₄	1.0	0.876	1.93	10	0.446	98.07	25.46		0-1000-1062
CCl ₄	1.0	1.036	2.27	10	0.446	97.73	21.53	Ti-Ge-C:	0-1100-1344

+) Die Molzahlen und Volumenprozentage bei Verwendung von den Tetrachloridgemischen lassen sich durch Multiplikation der Werte für die reinen Chloride mit dem jeweiligen Molenbruch des Chlorides im Gemisch und durch Summation über alle Chloride erhalten.

++) Versuch Ti-Si-C: 0900-0955 sind aus der Diplomarbeit von P. LUXENBERG

Tabelle VI: Die Bedingungen der Konzentrationsgeraden

1) Ti-Si-C-System

(a) $x_{C(g)}$	variabel (0...1); $m_{Ti/Si(g)}$	= const. = 0,52
(b) $x_{C(g)}$	variabel (0...1); $m_{Ti/Si(g)}$	= const. = 1,56
(c) $x_{Si(g)}$	variabel (0...1); $m_{Ti/C(g)}$	= const. = 0,88
(d) $x_{Ti(g)}$	variabel (0...1); $m_{Si/C(g)}$	= const. = 0,84

2) Ti-Ge-C-System

(a) $x_{C(g)}$	variabel (0...1); $m_{Ti/Ge(g)}$	= const. = 1.04
(b) $x_{C(g)}$	variabel (0...1); $m_{Ti/Ge(g)}$	= const. = 0.52
(c) $x_{Ge(g)}$	variabel (0...1); $m_{Ti/C(g)}$	= const. = 3.10
(d) $x_{Ge(g)}$	variabel (0...1); $m_{Ti/C(g)}$	= const. = 0.88
(e) $x_{Ti(g)}$	variabel (0...1); $m_{Ge/C(g)}$	= const. = 0.85
(f) $x_{Ti(g)}$	variabel (0...1); $m_{Ge/C(g)}$	= const. = 1.69

2.1.6. Sonderversuche

Zur Klärung von Phasengleichgewichten in dem nur teilweise aufgeklärten Dreistoffsystem Ti-Ge-C wurde Ge und TiC (aus der Gasphase abgeschiedene Kristalle) im Lichtbogenofen zusammengeschmolzen, wobei keine Reaktion zu beobachten war, und die heterogene Probe anschließend bei ca. 900°C getempert. Auf die Ergebnisse wird in Kapitel 3.4.2. näher eingegangen.

Ferner wurde das Komplexkarbid Ti_3SiC_2 durch tiegelfreies Sintern (20 h, 1400°C) von Presslingen aus: 2 Tl. TiC-, 1 Tl $TiSi_2$ - 1 Tl $TiSi$ -Pulver (Preßdruck 2-3 t/cm²) dargestellt, wobei nach völliger Umwandlung des TiC die überschüssigen Titansilizide mit Flußsäure weggelöst wurden.⁺⁾

⁺⁾ Diese Sinterversuche wurden von Herrn Dr. Kemper durchgeführt.

2.1.7. Abscheidungsanlage und Dosierverfahren für die Aufbringung der Schutzschichten

Zur Verwirklichung der vorgesehenen kontinuierlichen Variation der Zusammensetzung der reaktiven Gasphase wurden drei spezielle Misch- und Dosierverfahren entwickelt. Diese sind in Abb. 8 schematisch dargestellt. Bei dem Reaktionssystem (5a) sind die zu mischenden Tetrachloride bei Zimmertemperatur alle flüssig und völlig miteinander mischbar. Hierfür eignen sich zwei Verfahren, die im folgendem mit (a) und (b) bezeichnet werden.

Ein Gemisch mit der Zusammensetzung des geplanten Ausgangspunktes ($x_{i,g}^0$) der Gemischvariation wird in einem Mischgefäß mit einem Volumen V_0 vorgelegt. Aus diesem Mischgefäß wird bei Verfahren (a) mit einer sehr konstant fördernden Wechselhubkolbendosierpumpe (Förderleistung: $g_e = 4 \text{ ml/h}$, Hubvolumen $\Delta V_h = 0,4 \text{ ml} / 6 \text{ min}$) das Gemisch der Tetrachloride in den Verdampferofen der Abscheidungsanlage gepumpt. Gleichzeitig wird mit einer zweiten Dosierpumpe mit gleicher oder anderer Förderleistung (g_z) ein Gemisch einer zweiten Zusammensetzung $x_{i,g}^z$, die meistens der Zusammensetzung $x_{i,g}$ des angestrebten Endpunktes der Gemischvariation entspricht, in das Mischgefäß gepumpt, wo ein Magnetrührer für eine gute Durchmischung sorgt.

Mit einem programmierbaren Tischrechner konnte der zeitliche Verlauf der Konzentrationsänderung in dem Mischgefäß simuliert werden. Je nach Wahl der Parameter g_e , V_0 , $x_{i,g}^0$, g_z und $x_{i,g}^z$ konnte zeitlich eine beliebige Variation der Konzentration (linear oder nicht linear) sowie der gesamten Versuchsdauer erreicht und somit die Schichtdicke und Schichtdickenverhältnisse variiert werden.

Bei Verwendung der Wechselkolbendosierpumpe zur Entnahme wurde die kontinuierliche Molenbruchvariation im Mischgefäß durch Konzentrationsausgleich innerhalb des Hubvolumens ΔV in Stufen zerhackt, was so lange ohne Bedeutung für die Versuchsdurchführung war, wie die Hubzeit ($0,1 \text{ h/Hub}$) klein im Vergleich zu der Abscheidungszeit ($3-6 \text{ h}$) war. Für kürzere Versuchszeiten

<1 h waren jedoch die Konzentrationsunterschiede zwischen zwei Hüben so groß, daß keine annähernd kontinuierliche Variation der Gemischzusammensetzung mehr gewährleistet war.

Deshalb wurde beim Verfahren (b) die Entnahme mit einer Schlauchpumpe durchgeführt, was leider wegen der geringeren Reproduzierbarkeit und Förderkonstanz der Schlauchpumpe zu einer schlechten Übereinstimmung zwischen berechnetem und tatsächlichem Versuchsablauf führte (Abweichung: $\pm 10\%$). Zur Verbesserung des Verfahrens wurde die Förderleistung der Pumpe mit einem Durchflußmeßrohr gemessen, wozu allerdings die Dichte- und Viskositätsänderung des Tetrachloridgemisches in Abhängigkeit von der Gemischvariation berücksichtigt werden mußte. Diese Nachteile wurden jedoch durch den Vorteil der kontinuierlichen Gemischvariation auch bei kurzen Versuchszeiten aufgehoben. Bei dem verwendeten sehr dünnen Teflonschlauch ($0,5 \text{ mm}^2$ Querschnitt) war die Gefahr eines Konzentrationsausgleiches im Dosierschlauch nicht gegeben.

Ferner wurde ein Verfahren (c) für die Versuche mit dem Reaktionssystem (5b) angewandt, bei dem der Chlorgehalt der Gasphase geringer ist. Hier wurde die Gemischvariation nur für das binäre System $\text{TiCl}_4 + \text{SiCl}_4$ durchgeführt und die Dosierung des Kohlenstoffs als Methan/ H_2 -Gemisch synchron in entsprechend kleinen Schritten von Hand mit einem Nadeldosierventil und Durchflußmeßrohr kontrolliert (c). Die Wasserstoffdosierung war für alle drei Verfahren (a,b,c) gleich und erfolgte ebenfalls mit Dosierventil und Durchflußmeßrohr.

Der Abscheidungsreaktor ist ebenfalls in Abb. 8 dargestellt. Das Gemisch der Tetrachloride wird in den Verdampferraum gepumpt ($T_v = 200^\circ\text{C}$). Der gebildete Dampf wird von dem Wasserstoffstrom von oben in das Reaktionsrohr getragen. Das zu beschichtende Substrat ist zur homogenen Aufheizung auf einem TiC-überzogenen Graphitsuszeptor aufgelegt, der auf einer drehbaren KPG-Welle ruht. Legierung und Suszeptor werden induktiv beheizt. Die Temperaturmessung und -regelung des HF-Generators erfolgt mit einem SEV-Spectralpyrometer⁺.

⁺ Dr. G. Maurer GmbH, Typ TMRS 1b

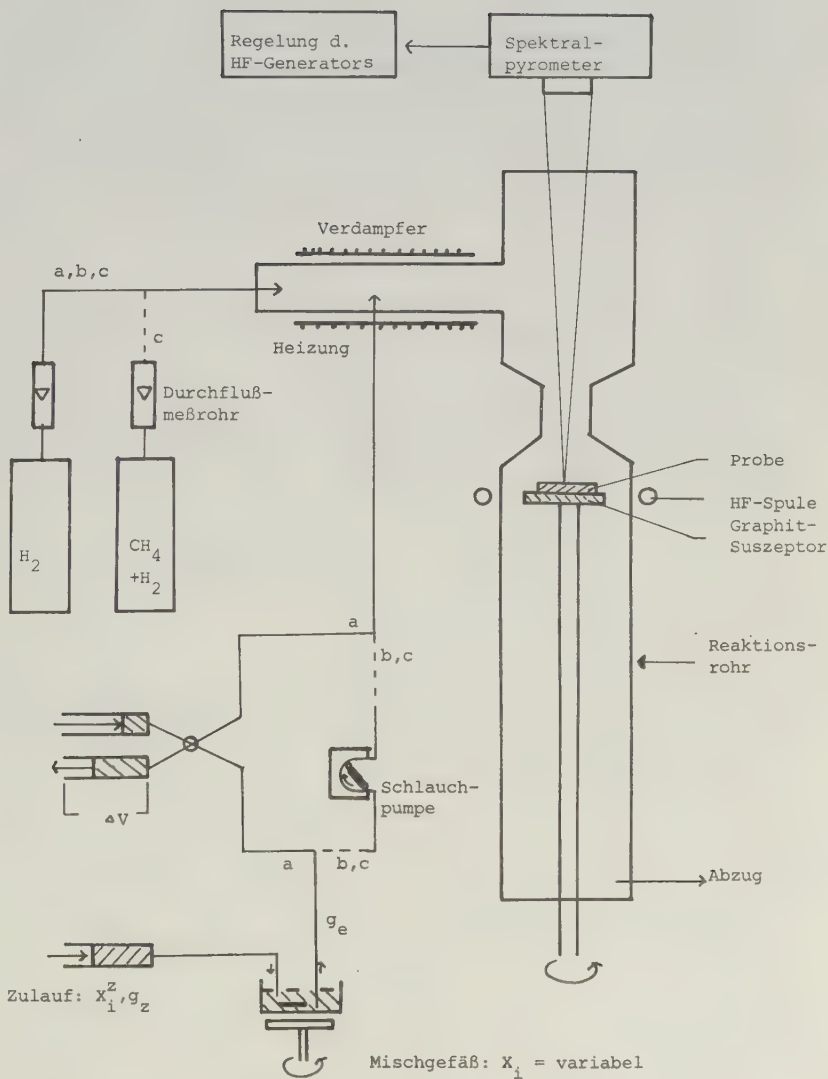


Abb. 8: Abscheidungsanlage und Dosierverfahren zur Aufbringung angepaßter Schutzschichten

2.2. Untersuchungsmethoden:

Die Untersuchungen gliedern sich in die qualitative röntgenographische und metallographische Phasenanalyse, die zur Aufstellung der Abscheidungsdiagramme führt und in die quantitative Auswertung zur Untersuchung der Abscheidungsraten.

Diese Ergebnisse und Interpretation der beobachteten Gefüge der Abscheidungen führten zur Aufstellung eines Abscheidungsmodelles.

2.2.1. Phasenanalyse

Von jeder Abscheidung wurde ein repräsentativer Anteil zur Herstellung einer GUINIER-Pulveraufnahme verwendet. Die Liniendiagramme der einzelnen Phasen wurden jeweils einmal mit Daten der ASTM-Kartei oder von entsprechenden Veröffentlichungen indiziert und dann als Eichdiagramme zur Identifizierung der Beugungsdiagramme der Phasengemische verwendet. Anhand der Intensitäten der jeweils stärksten Linien der auftretenden Phasen wurden deren Mengenverhältnisse abgeschätzt.

Von einem Längsschnitt der abgeschiedenen Proben wurde nach Einbetten in Kunstharz nach den üblichen metallographischen Methoden ein Schliff hergestellt. Die Identifizierung und Unterscheidung der einzelnen Phasen der Systeme war relativ einfach, da die vorwiegend nicht kubischen Phasen bei Betrachtung im Metallmikroskop im polarisierten Auflicht bei nicht genau gekreuzten Polarisationsfiltern (Abweichung $\pm 10^\circ$) jeweils charakteristische pleochroitische Farben und bei Drehung der Proben um 90° charakteristische Farbumschläge zeigen.

Ein Entwickeln der Korngrenzen durch Ätzen war im allgemeinen nicht notwendig, da die unterschiedlich orientierten Körner entsprechend dem Farbumschlag bei Drehung um 90° die entsprechenden Zwischentönungen zeigen.

Zur Erkennung der lamellaren Einlagerungen von TiC in den Komplexkarbiden wurde ein Ätzmittel nach MURAKAMI (10 g $(K_3Fe(CN)_6)$, 10 g NaOH, 100 ml H_2O), das TiC selektiv auflöst, verwendet. Mit verdünnter Flußsäure ließen sich die binären Silizide und Germanide selektiv neben den kohlenstoffhaltigen Phasen anätzen.

Es wurde immer darauf geachtet, daß die metallographische und röntgenographische Phasenanalyse die gleichen Ergebnisse zeigten.

War mit den genannten Methoden keine eindeutige Identifizierung der Phasen möglich, wurden an den Schliffen Konzentrationsbestimmungen von Ti und Si bzw. Ge mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde der Fa. JEOL durchgeführt, wobei zur Vermeidung aufwendiger Korrekturrechnungen nicht die reinen Elemente sondern Titansilizide und -germanide mit ähnlicher aber bekannter Zusammensetzung als interne Standards verwendet wurden.

2.2.2. Sonderuntersuchungen:

Zur Bestimmung der Phasenbreite der NOWOTNY-Phasen:

$Ti_5Si_{3+y}C_x$ und $Ti_5Ge_{3+y}C_x$ sowie der von Ti_5Ge_{3-4} in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung wurden vergleichende Konzentrationsbestimmungen mit der Mikrosonde für die Elemente Ti, Si, Ge, C durchgeführt, wobei die Komplexkarbide Ti_3SiC_2 und Ti_3GeC_2 als Vergleichsproben dienten. Für diese Proben wurden auch jeweils die Gitterkonstanten aus dem GUINIER-Pulverdiagrammen bestimmt. (s.a. 3.3.2.)

Ferner wurde, soweit sinnvoll, von den abgeschiedenen Phasen die Mikrohärtigkeit nach KNOOP senkrecht und parallel zur Wachstumsrichtung mit dem Kleinlast-Härteprüfgerät der Fa. LEITZ bestimmt.

Die Morphologie der Abscheidungen wurde mit einem Raster-Elektronenmikroskop untersucht.

Chemische Analysen wurden nur in beschränktem Umfang zu Beginn der Arbeiten durchgeführt, da sich zeigte, daß die Konzentrationsbestimmungen mit der Elektronenstrahl Mikrosonde zur Klärung der analytischen Probleme im Rahmen dieser Arbeit hinreichend genau waren.

Die Analysen von TiSi_2 und Ti_3SiC_2 wurden nach folgenden Verfahren naßanalytisch durchgeführt.

Aufschluß der gepulverten Proben mit einer Na_2CO_3 -Schmelze, Auflösen in H_2O und Ansäuern mit HCl oder H_2SO_4 .

Die Ti-Bestimmung erfolgte colorimetrisch als Farbkomplex mit Sulfosalicylsäure in H_2SO_4 -saurer Lösung⁹¹⁾.

Zur Silizium-Bestimmung wurde Ti als Kupferronkomplex mit CCl_4 aus der salzsauren Lösung extrahiert und das Silizium in der wässrigen Phase als Ammoniummolybdato-Komplex colorimetrisch bestimmt⁹²⁾.

Zur Kohlenstoffbestimmung wurde die pulverisierte Substanz im Rohrofen chloriert und der zurückbleibende Kohlenstoff ausgewogen⁹³⁾.

Die Wachstumsrichtungen von Einkristallen und Verwachsungen der lamellar abgeschiedenen Phasengemische wurden röntgenographisch durch LAUE-, Drehkristall- und WEISSENBERG-Aufnahmen bestimmt.

2.2.3. Quantitative Auswertung der Abscheidungsversuche

Die Ausbeuten der Abscheidungsversuche wurden durch Wiegen der Substrate vor und nach der Abscheidung bestimmt, was nicht immer exakt möglich war, da sich die Abscheidungskörper nicht immer einwandfrei vom Halter lösen ließen. Waren Teile der Schicht abgesprungen oder bei teilweise geschmolzenen Schichten

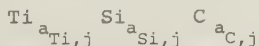
abgetropft, so konnte die Ausbeute nicht bestimmt werden.

Um die Ausbeute der Elemente (y_i ; $i = \text{Ti, Si, Ge, C}$) berechnen zu können, mußten die molaren Anteile der verschiedenen Phasen der Abscheidungen bestimmt werden, was nur in erster Näherung möglich war, da die Phasenanteile oft nicht überall, auf dem Substrat gleich waren. Die verwendeten Werte wurden auf zwei Wegen bestimmt, einmal durch Vergleich der Intensitäten der stärksten Linien der GUINIER-Pulverdiagramme, zum anderen durch Abzählen der Flächenanteile der einzelnen Phasen in einem repräsentativen Ausschnitt der Schlifffläche. Bei statistischer Verteilung der Phasen entsprechen die Flächenanteile den Volumenanteilen der Phasen. Unter der zusätzlichen Annahme, daß alle Titansilizide bzw. Germanide annähernd die gleichen g-Atomvolumina haben - der dadurch bedingte Fehler ist klein im Vergleich zu der Ungenauigkeit beim Abschätzen der Volumenanteile - entsprechen die Volumenanteile dem Verhältnis der auf Atomsumme 1 normierten Formeleinheiten der einzelnen Phasen. Aus diesen Werten lassen sich durch Summation der Elementanteile in den einzelnen Phasen die Elementausbeuten bestimmen und diese ergeben in Relation zu den eingesetzten Mengen die prozentualen Ausbeuten.

Der Rechenweg sei kurz skizziert:

Der Volumenanteil der einzelnen Phasen (j) sei: V_j ($j = 1, 2, \dots, n$) mit den Randbedingungen $\sum_j V_j = 1$.

Die Phasen (j) haben die auf 1 normierte Formel:



mit den Randbedingungen: $\sum_{i(j=\text{const.})} a_{i,j} = 1$ ($i = \text{Ti, Si(Ge), C}$).

Mit den Atomgewichten A_i errechnen sich die Molekulargewichte M_j^n der auf Atomsumme 1 normierten Phasen:

$$M_j^n = \sum_i a_{i,j} \cdot A_i \quad (8)$$

Durch Multiplikation mit den Volumenanteilen und Summation über alle Phasen ergibt sich ein normiertes mittleres Molekulargewicht M_s^n der abgeschiedenen Phasen zu

$$M_s^n = \sum_j V_j \cdot M_j^n \quad (\text{g/mol}) \quad (9)$$

Aus der Abscheidungsrate: G (g/h) errechnet sich die mittlere molare Abscheidungsrate: N_s (mol/h)

$$N_s = \frac{G}{M_s^n} \quad (\text{mol/h}) \quad (10)$$

Bei einem Einsatz von N_i^0 mol/h ergeben sich die prozentuale Elementausbeuten Y_i wie folgt:

$$Y_i = \frac{N_s \cdot \sum_j V_j \cdot a_{i,j}}{N_i^0} \cdot 100 \quad (\%) \quad (11)$$

Ferner läßt sich eine hypothetische stufenweise Änderung des Molenbruchs: $X_{i(g)}$ der Elemente in der Gasphase bei gedachter nacheinander erfolgender Abscheidung der einzelnen Phasen berechnen.

So wäre der Molenbruch nach Abscheidung der Phase: $j = 1$:

$$X_{i(g)}^1 = \frac{N_i^1}{\sum_i N_i^1} \quad \text{mit } N_i^1 = N_i^0 - V_1 \cdot a_{1,i} \cdot N_s \quad (12)$$

und nach Abscheidung der n-ten Phase:

$$X_{i(g)}^n = \frac{N_i^n}{\sum_i N_i^n} \quad \text{mit } N_i^n = N_i^0 - \sum_{j=1}^n V_j \cdot a_{j,i} \cdot N_s \quad (12a)$$

Auf die Bedeutung dieser Molenbruchstufen wird im Kapitel 3.3.3. näher eingegangen.

Die Ergebnisse der Ausbeute-Berechnungen werden unter 3.1.3., 3.2.4. und 4.2.1. besprochen.

Auf Grund der Tatsache, daß in der Rechnung für die Phasenteile nur geschätzte Werte verwendet werden, dürften die errechneten Elementausbeuten Y_i (%) mit einem absoluten Fehler von $\pm 5-10\%$ behaftet sein.

3. ERGEBNISSE

Die Ergebnisse der zuvor beschriebenen Phasenanalyse sind in sogenannten Abscheidungsdiagrammen den vorgegebenen Molenbrüchen der Tetrachloride in der Gasphase $X_{\text{Ti(g)'}}$, $X_{\text{Si(g)'}}$, $X_{\text{C(g)'}}$ zugeordnet. Diese Abscheidungsdiagramme stellen das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung dar und seien am Beispiel des Systems Ti-Si-C erklärt.

3.1. System Ti-Si-C

3.1.1. Die Abscheidungsdiagramme

Die Abbildungen 10, 11, 12 zeigen die für die jeweiligen Abscheidungstemperaturen 1051, 1268 und 1379°C erarbeiteten Abscheidungsdiagramme. Dazu ist zu bemerken, daß nur beim Abscheidungsdiagramm für 1268°C versucht wurde, die Lage und Größe der Phasenfelder exakt zu bestimmen. Die beiden anderen wurde aus den Referenzversuchen bei 1051- bzw. 1379°C gewonnen, zeigen jedoch gut die Temperaturabhängigkeit der Lage der Phasenfelder. Die Abscheidungsdiagramme sind wie folgt zu lesen:

Das Gibbsche Dreikoordinatennetz wird von den drei Tetrachloriden der Gasphase (TiCl_4 , SiCl_4 und CCl_4) aufgespannt. Aus den darüber gezeichneten Phasenfeldern ist zu erkennen, welche festen Phasen (j) durch vorgegebene Gasphasenzusammensetzungen ($X_{i(g)}$) erzeugt werden.

Die Lage der Phasenfelder wurde beim Durchfahren der Abscheidungsdiagramme auf den vier Konzentrationsgeraden (a) mit (d), deren Bedingungen in Tab. V festgelegt sind und deren Lage im Abscheidungsdiagramm in den Abb. 10-12 jeweils links oben eingezeichnet ist, grob bestimmt und die Grenzen durch weitere Einzelversuche abgesteckt (ca. 100 Versuche je Abscheidungsdiagramm).

Die beim Durchlaufen der Phasenfelder auf der Konzentrationsgeraden (a) abgeschiedenen festen Phasen und deren Form zeigt Abb. 13 für $T_S = 1379^\circ\text{C}$.

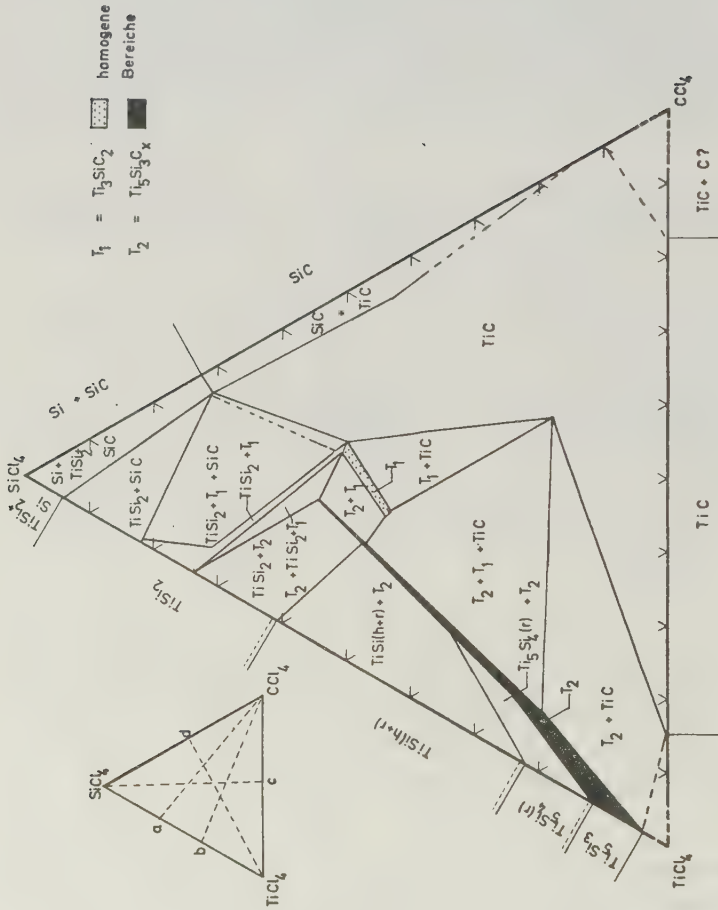


Abb. 10: Abscheidungsdiagramm für das Reaktionssystem $\text{TiCl}_4 + \text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4 + \text{H}_{2,\text{ex}}$; $T_S = 1051^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$

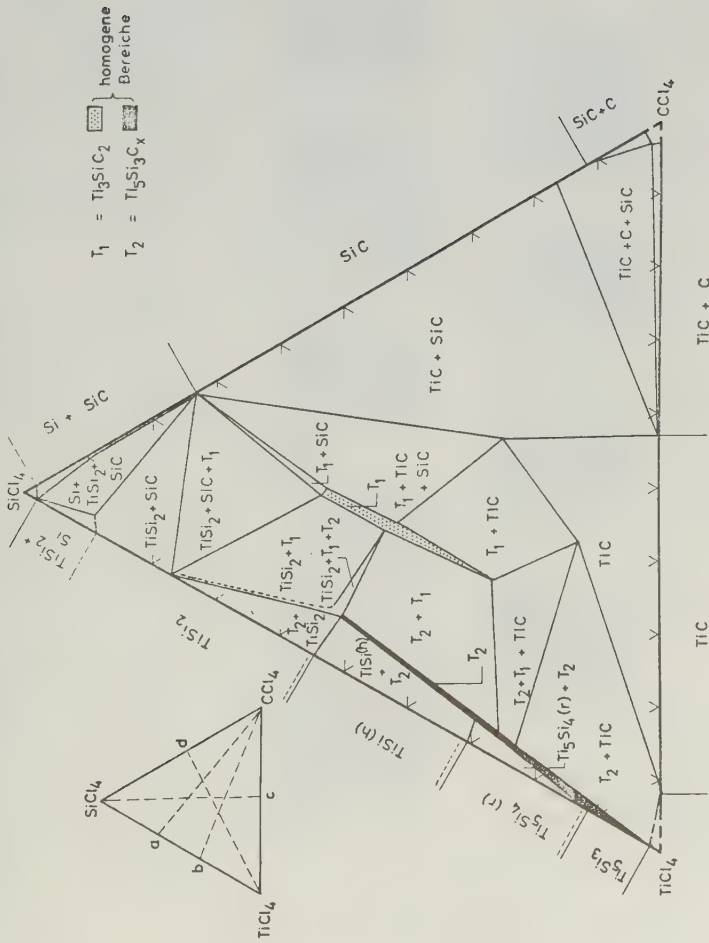


Abb. 11: Abscheidungsdiagramm für das Reaktionssystem $\text{TiCl}_3 + \text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4 + \text{H}_{2,\text{ex}}$; $T_S = 1268^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$

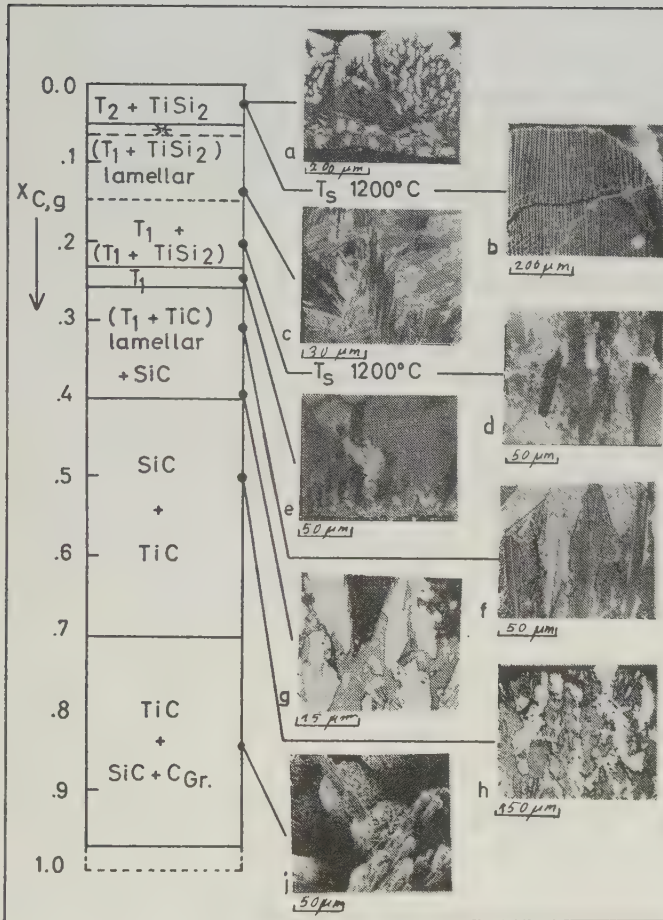


Abb. 13: Art und Form der abgeschiedenen Phasen auf der Konzentrationsgeraden (a): $X_{C(g)} = 0...1$ mit $m_{Ti/Si} = 0,52$ bei $T_s = 1379$ bzw. $1268^\circ C$; Substrat stets unterhalb des Bildrandes. * s. Legende S. 46.

Legende zu Abb. 13

- a) Bei 1379°C ist ein Teil der Abscheidung geschmolzen.
 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x(\text{T}_2)$ helle runde Körner; TiSi_2 dunkle Matrix.
 Knapp oberhalb des Graphitsubstrates eckige, helle
 Kristallite aus Ti_3SiC_2 (T_1), die durch Reaktion zwischen
 Graphitsubstrat und Schmelze gebildet wurden ($\text{T}_2:\text{TiSi}_2 \sim$
 1 : 1) (x 60)
- b) Bei 1268°C erfolgt die Abscheidung der beiden Phasen T_2
 (dunkel) und TiSi_2 (hell) lamellar ($\text{T}_2:\text{TiSi}_2 \sim 1:1$) (x 40)
- c) TiSi_2 -Körner (grau) mit orientiert eingelagerten T_1 -Lamel-
 len; $T \sim 1379^\circ\text{C}$ ($\text{T}_s:\text{TiSi}_2 = 1:3$) (x 240)
- d) Relativ große T_1 -Platten (dunkel), zwischen denen ein fein-
 kristallines Gemenge aus T_1+TiSi_2 liegt ($\text{T}_1:\text{TiSi}_2 \sim 1:0,1$)
 (x 200)
- e) Homogenes, polykristallines T_1 , schichtförmig abgeschieden;
 s.a. Fig. 45. (x 60)
- f) T_1 -Platten mit kohärent eingelagerten TiC -Lamellen, zwi-
 schen denen feinkristallines $\beta\text{-SiC}$ liegt.
 ($\text{T}_1:\text{TiC}:\text{SiC} \sim 1:0,2:0,5$) (x 80).
- g) TiC -Platten mit eingelagerten T_1 -Lamellen und relativ
 großem Anteil an feinkristallinem $\beta\text{-SiC}$ (grau);
 ($\text{T}_1:\text{TiC}:\text{SiC} \sim 0,2:1:0,8$) (x 80)
- h) Polykristallines Gemenge aus SiC (grau) und TiC (hell);
 ($\text{TiC}:\text{SiC} \sim 1:1$) (x 80)
- i) Stark gestörtes Kristallwachstum durch Graphitabscheidung;
 Nadeln: $\text{TiC} + \text{C}_{\text{Gr.}}$ (s.a. Abb. 17.); Kugeln: $\text{TiC} + \beta\text{-SiC} + \text{C}_{\text{Gr.}}$ (?).
 (x 190, Aufnahme mit REM).

* Das zu erwartende dreiphasige Gebiet: $\text{TiSi}_2\text{-T}_2\text{-T}_1$ konnte an dieser
 Stelle nicht eindeutig bestimmt werden

Die Abscheidungsdiagramme geben somit die Reaktionsbedingungen ($X_{i(g)}$, T_s) wider, bei denen eine bestimmte Phase oder ein Phasengemisch abgeschieden werden, sie sind die Grundlage für die gezielte Darstellung homogener Phasen und Phasengemische.

Eines der auffälligsten Merkmale der Abscheidungsdiagramme ist die Beobachtung, daß nicht wie in einem isothermen Schnitt eines Zustandsdiagramms nur die dreiphasigen Bereiche eine flächenhafte Ausdehnung haben, sondern auch die zwei- und sogar einphasigen Abscheidungsgebiete. Das bedeutet, daß z.B. bei der homogenen Abscheidung der Komplexkarbide eine relativ große Variation der Molenbrüche der Elemente der Gasphase, besonders in bezug auf das Verhältnis $m_{Ti/Si}$ zulässig ist, ohne daß bereits eine zweite Phase auftritt. Die einphasigen Abscheidungsprodukte der binären Randsysteme besitzen jedoch mit Ausnahme von TiC keine nachweisbare Ausdehnung in das ternäre System sondern nur lineare Variationsbreiten der Gasphasenzusammensetzung ("Gasphasenbreiten" ⁴³⁾).

Wie ein Vergleich der drei Abscheidungsdiagramme zeigt, ist die Lage der Phasenfelder vorwiegend durch den Molenbruch der Elemente der festen Phasen in der Gasphase bestimmt und in erster Näherung von der Temperatur unabhängig. Die wesentlichen Änderungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Im Vergleich mit dem Abscheidungsdiagramm bei 1268°C sind bei 1051°C die Existenzbereiche der beiden ternären Phasen zur kohlenstoffreicheren Gasphase hin verschoben. Das hat eine Vergrößerung der zwei- und dreiphasigen Bereiche auf der Ti-Si-Seite zur Folge. Ferner ist der Existenzbereich TiC/ β -SiC sehr klein und fast völlig vom TiC verdrängt.

Diese Verschiebungen lassen sich auf die beobachteten großen Unterschiede bei den Aktivierungsenergien für die Abscheidung der Elemente in den verschiedenen Phasen zurückführen, worauf unter 3.1.3. näher eingegangen wird.

Das Abscheidungsdiagramm bei 1379°C zeigt gegenüber dem bei 1268°C fast keine Verschiebung der Phasenfelder der Titansilizide und der ternären Phasen. Es ist lediglich eine weitere Vergrößerung der Phasenfelder mit β -SiC zu beobachten. Stärker ist der Einfluß der Temperatur auf die Morphologie und das Gefüge der Abscheidungen.

Die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases hat nur einen geringen Einfluß auf die Grenzen der Phasenfelder. Ebenso bleibt der relative Anteil der Phasen ($X_{i(s)}$) innerhalb der Phasenfelder konstant. Hingegen wirkt sich die Änderung der Strömungsverhältnisse stark auf die Ausbeuten ($Y_{i(s)}$) aus. Mit strömungsgünstigen Kohlesubstraten (die Gasströmung trifft auf halbkugelig abgerundete Graphitzylinder) werden Ausbeuten bis zu 90% erreicht. Werden dagegen Tantalbleche benutzt, die senkrecht angeströmt werden, so beträgt die Ausbeute unter sonst gleichen Bedingungen höchstens 65%.

3.1.2. Morphologie und Gefüge der Abscheidungsprodukte in den verschiedenen Phasenfeldern

Die Morphologie und das Gefüge der abgeschiedenen Phasen und Phasengemische ist äußerst vielgestaltig und variiert oft noch innerhalb eines Phasenfeldes.

Die übliche Abscheidungsform bei der chemischen Gasphasenabscheidung ist das polykristalline kolumnare Wachstum. Es wird bevorzugt bei einphasigen Abscheidungen der Phasen aller binären Randsysteme^{43,72,77)}, sowie der ternären Phasen beobachtet (Abb. 13 e, 14).

Diese Schichten sind außerdem typisch für relativ niedrige Abscheidungstemperaturen ($T_s < 1400^\circ\text{C}$) und relativ geringe H_2 -Verdünnung (C_{H_2} 98%; $m_{\text{H}/\text{Cl}} \sim 20$).

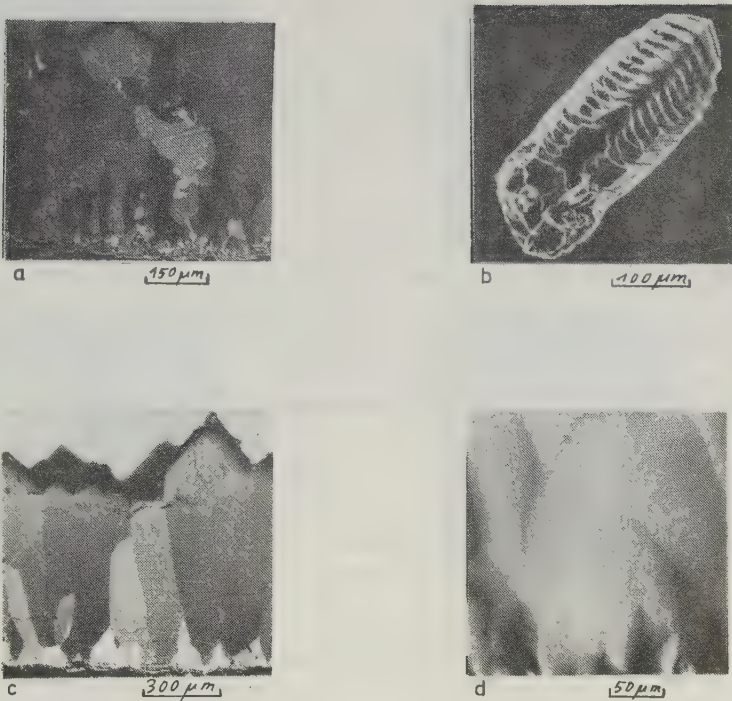


Abb. 14: Einphasige Abscheidungen im ternären System Ti-Si-C:

- a) Schliffbild einer kompakten Abscheidung von Ti_3SiC_2 ;
 $T_s = 1268^\circ C$; $x_{Ti(g)} = 0.460$; $x_{Si(g)} = 0.295$; $x_{C(g)} = 0.244$; $m_{H/Cl} \sim 18$;
 kleinere Kristallite als bei Abb. 13 e für $T_s = 1379^\circ C$;
 z. Kohle 10 μm TiC.
- b) Aus der Gasphase abgeschiedener Ti_3SiC_2 -Einkristall; $T_s = 1490^\circ C$;
 $x_{Ti(g)} = 0.417$; $x_{Si(g)} = 0.267$; $x_{C(g)} = 0.316$; $m_{H/Cl} \sim 18$.
- c) Kolumnar gewachsene $Ti_5Si_3C_x$ -Schicht; z. Kohle 15 μm TiC+ Ti_3SiC_2 ;
 $T_s = 1268^\circ C$; $x_{Ti(g)} = 0.718$; $x_{Si(g)} = 0.246$; $x_{C(g)} = 0.035$.
- d) polykristalline TiC-Schicht (leicht pleochroitisch);
 $T_s = 1051^\circ C$; $x_{Ti(g)} = 0.302$; $x_{Si(g)} = 0.068$; $x_{C(g)} = 0.630$.

Bei Erhöhung dieser beiden Versuchsvariablen nimmt zuerst die Zahl der Kristallite je Volumeneinheit ab; gleichzeitig steigt deren Größe und sie tendieren dazu, als einzelne, bürstenartig auf dem Substrat stehende Einkristalle zu wachsen ($T_s > 1400^\circ\text{C}$, $C_{H_2} > 99,8 \text{ Vol\%}$ $m_{H/Cl} \sim 200$).

Bei mehrphasigen Abscheidungen bleibt dieses polykristalline Gefüge nur dann erhalten, wenn keine bevorzugte Verwachsung zwischen den Phasen existiert. Das trifft für alle Phasen und Phasengemische der binären Randsysteme mit Ausnahme der zwei- und dreiphasigen Gebiete mit Kohlenstoff zu. Abb. 15 zeigt die im Dreistoffsystem Ti-Si-C beobachteten mehrphasigen Abscheidungsprodukte:

Si + β -SiC Abb. 15 β -SiC + $TiSi_2$ Abb. 15

Si + β -SiC + $TiSi_2$ Abb. 15 β -SiC + TiC Abb. 16

Kommt es während des Abscheidungsprozesses zum Aufschmelzen, so ist das Gefüge völlig verändert.

Wird das laterale Wachstum auf den Wachstumsflächen der einzelnen Kristallite durch die Abscheidung von Spuren einer zweiten Phase - z.B. Kohlenstoff - auf diesen Flächen gestört, wie in den Phasenfeldern ⁷²⁾:

TiC + C und TiC + β -SiC + C (Abb. 17)

so kommt es auch bei niedrigen Abscheidungstemperaturen und geringer Wasserstoffverdünnung zur Ausbildung von Einkristallen, die jedoch nicht den gleich oktaederförmigen Habitus der TiC-Kristalle, die bei erhöhter Abscheidungstemperatur und größerer Wasserstoffverdünnung erhalten werden, besitzen, sondern wie Abb. 17 zeigt, aus sehr stark zerklüfteten Nadelbündeln oder Platten bestehen, die deutlich die starken Wachstumsstörungen durch den gleichzeitig abgeschiedenen Kohlenstoff zeigen. Die auf den Wachstumsstufen sitzenden Graphitlamellen wurden bereits NICKL ⁷²⁾ elektronenmikroskopisch nachgewiesen.

Innerhalb der Phasenfelder ändert sich der relative Anteil einer Phase annähernd linear mit den Molenbrüchen der Gasphase. Dies zeigt anschaulich Abb. 16 für das Phasenfeld TiC + β -SiC anhand von Schliffbildern für ein steigendes Verhältnis $m_{Ti/Si}$ in der Gasphase.

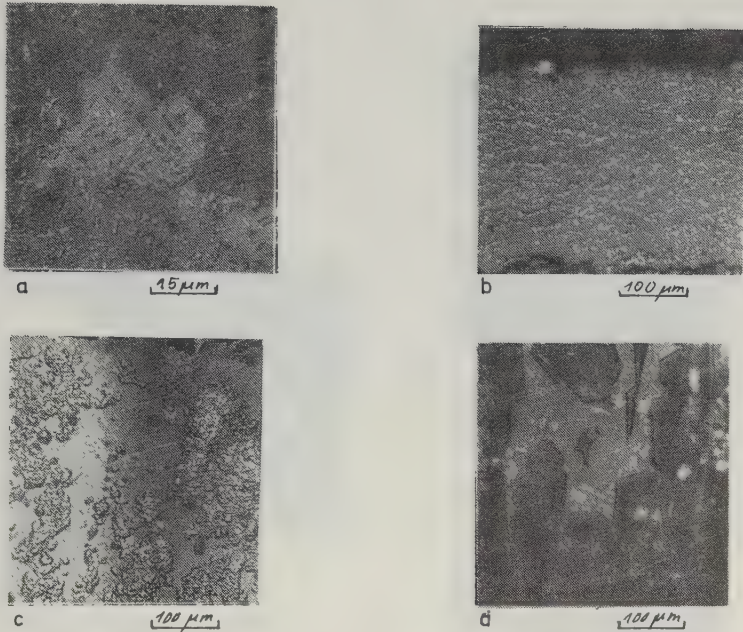


Abb. 15: Polykristalline zwei- und dreiphasige Abscheidungen;

$\text{TiSi}_2 + \text{SiC}$ und $\text{TiSi}_2 + \text{Si} + \text{SiC}$:

- Dichte Schicht aus größeren TiSi_2 -Kristalliten mit β -SiC Einlagerungen in den Körnern; $T_s = 1379^\circ\text{C}$; $x_{\text{Ti(g)}} = 0.085$; $x_{\text{Si(g)}} = 0.818$; $x_{\text{C(g)}} = 0.097$; $\text{TiSi}_2/\text{SiC} \sim 1:0.3$.
- Polykristalline β -SiC-Schicht mit TiSi_2 -Einlagerungen (30%); TiSi_2 über größere Bereiche gleich orientiert; $T_s = 1268^\circ\text{C}$; $x_{\text{Ti(g)}} = 0.03$; $x_{\text{Si(g)}} = 0.81$; $x_{\text{C(g)}} = 0.16$.
- Feinkristalline Matrix aus $\text{Si} + \beta\text{SiC}$ mit größeren TiSi_2 -Einlagerungen, die von SiC umhüllt sind. $T_s = 1268^\circ\text{C}$; $x_{\text{Ti(g)}} = 0.028$; $x_{\text{Si(g)}} = 0.812$; $x_{\text{C(g)}} = 0.160$.
- Gleiche Gasphasenzusammensetzung wie (c); jedoch bei $T_s = 1379^\circ\text{C}$; große β -SiC-Kristallite, (gelblich durchscheinend) von eutektisch erstarrter Schmelze aus $\text{TiSi}_2 + \text{Si}$ umgeben.

Durch die Reaktion der Schmelze mit dem Kohlesubstrat ist der SiC-Anteil erhöht. SiC-Kristallite ragen jedoch aus der Schmelze heraus und sind vorwiegend der Gasphase gewachsen.

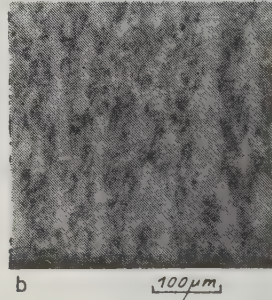
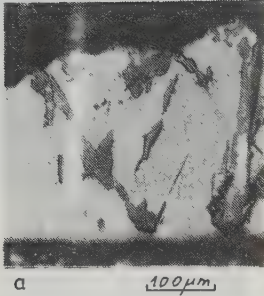


Abb. 16: Zweiphasige Abscheidung TiC-β-SiC ($T_s = 1379^\circ\text{C}$):

- a) Polykristalline TiC-Schicht mit $\sim 10\%$ β-SiC (grau)
 $X_{\text{Ti(g)}} = 0.400$, $X_{\text{Si(g)}} = 0.144$, $X_{\text{C(g)}} = 0.456$.
- b) Polykristalline Schicht aus gleichen Teilen TiC und β-SiC;
 $X_{\text{Ti(g)}} = 0.255$; $X_{\text{Si(g)}} = 0.163$; $X_{\text{C(g)}} = 0.581$.
- c) Polykristalline β-SiC-Schicht mit 20% TiC (hell);
 $X_{\text{Ti(g)}} = 0.104$; $X_{\text{Si(g)}} = 0.600$; $X_{\text{C(g)}} = 0.296$.

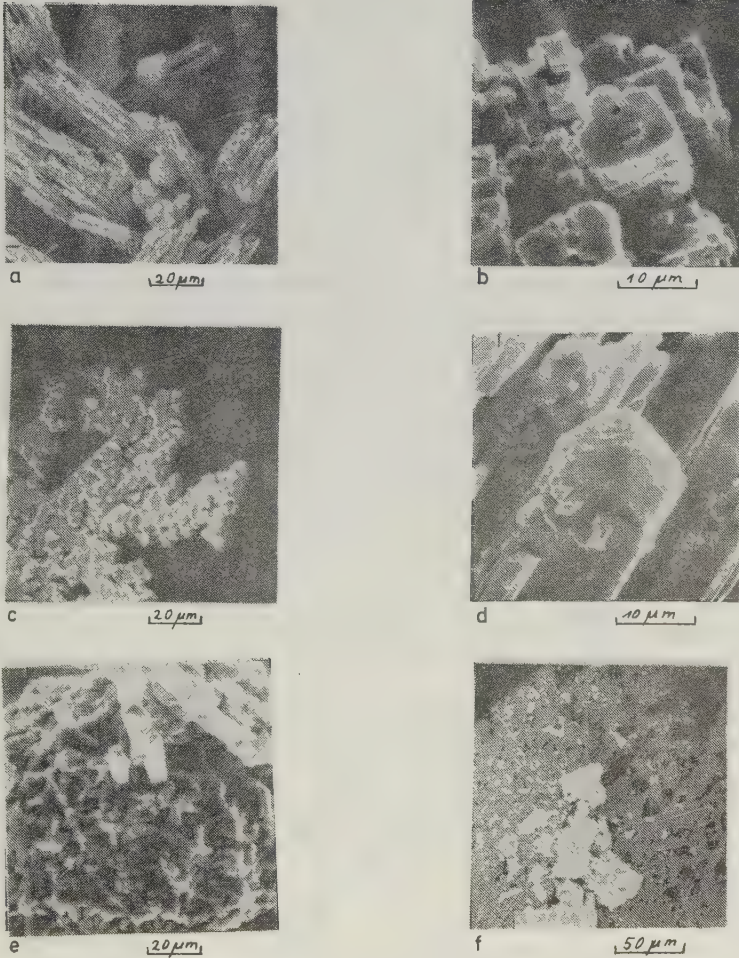
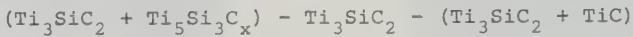


Abb. 17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Schliffbild von Abscheidungen im Phasenfeld TiC-β-SiC-C.

Wegen der gleichzeitigen Abscheidung von geringen Mengen Kohlenstoff wächst TiC als Nadelbündel (b,d) und Platten (c). Die Kugeln (e,f) bestehen aus TiC + SiC + C (erhöhter C-Gehalt mit MS nachgewiesen); $x_{\text{Ti(g)}} = 0.184$; $x_{\text{Si(g)}} = 0.118$; $x_{\text{C(g)}} = 0.698$; $T_s = 1379^\circ\text{C}$.

Diese Abhängigkeit zeigt ebenfalls Abb. 18 am Beispiel der benachbarten Phasen:



auf der Konzentrationsgeraden (b), woraus ersichtlich ist, daß der relative Phasenteil von Ti_3SiC_2 annähernd linear von $x_{\text{C(g)}}$ abhängig ist.

Neben diesen allgemein für die Gasphasenabscheidung typischen Gefügeformen gibt es gewisse Abscheidungstypen, die für die beiden ternären Systeme gleich und immer wieder zu beobachten sind.

Diese Typen:

- die lamellare Abscheidung,
- die gerichtete Ausscheidung und
- das Vorauswachsen einer bevorzugten Phase

werden vergleichend für beide Systeme unter 3.3. besprochen.

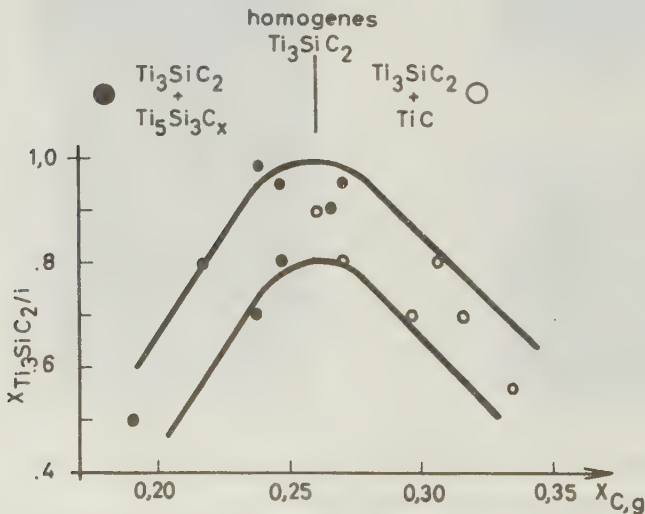


Abb. 18: Relativer Anteil des Komplexkarbides Ti_3SiC_2 ($x_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2/b}$) in zweiphasigen Abscheidungen in Abhängigkeit von $x_{\text{C(g)}}$; T_S 1269 u. 1379°C; Konzentrationsgeraden (b): $m_{\text{Ti}/\text{Si}} = 1,56 = \text{const.}$

3.1.3. Elementausbeuten und -aktivierungsenergien

Nach der unter 2.2.3. beschriebenen Methode wurden die prozentualen Elementausbeuten (Y_i) bestimmt. Sie sind in Abb. 19 a-c für die jeweiligen Abscheidungstemperaturen als Funktion des Molenbruchs der Elemente in der Gasphase aufgetragen:

$$Y_{i(s)} = f(X_{i(g)})_{T_S} \quad (13)$$

Wegen des unter 2.2.3. diskutierten großen Fehlers ($\pm 5-10\%$) wurde auf eine Eintragung der berechneten Werte verzichtet und die Darstellung eines Stufendiagrammes gewählt. Zur Darstellung des Verlaufs der prozentualen und absoluten Ausbeuten der Elemente auf der Konzentrationsgeraden (a) wurden dagegen die berechneten Werte verwendet (Abb. 20 a, b). Aus der Projektion der Abscheidungsdiagramme (Abb. 10-12) in die Ausbeutediagramme (Abb. 19 a-c) ist eindeutig zu erkennen, daß die Ausbeuten der Elemente sehr stark davon abhängen, welche festen Phasen im System bei den entsprechenden Molenbrüchen der Gasphase abgeschieden werden können.

So zeigen die Elementausbeuten von Titan (Y_{Ti}) und Kohlenstoff (Y_C) bei 1379°C Höchstwerte von 90-100% bei Abscheidung der Phasen $Ti_3SiC_2 + TiSi_2$. Die Höchstwerte für die Siliziumausbeute sind mit 85% im Abscheidungsbereich von $Ti_5Si_3C_x$ zu finden. Die Stufen im Verlauf der Ausbeuten beim Überschreiten einer Phasengrenze sind in Abb. 20 a noch deutlicher zu erkennen. Andererseits zeigt diese Darstellung die generelle Tendenz, daß die prozentualen Ausbeuten mit sinkendem Molenbruch des jeweiligen Elementes ansteigen.

Die Abhängigkeit der absoluten Ausbeuten von der Änderung des Molenbruchs der Elemente auf der Konzentrationsgeraden (a) (Abb. 20 b) läßt keinen Rückschluß auf einen einheitlichen Reaktionsmechanismus zu. Während die Ausbeuten von Titan und Silizium, abgesehen von den Schwankungen im Bereich der Ab-

scheidung von $T_1 + \text{TiSi}_2$ und T_1 , über den größten Bereich der Konzentrationsgeraden (a) konstant bleiben und erst im letzten Drittel mit weiterem sinken von $X_{\text{Ti(g)}}$ und $X_{\text{Si(g)}}$ den Charakter einer Reaktion erster Ordnung zeigen, steigt die Kohlenstoffausbeute zunächst linear bis zu $X_{\text{C(g)}} = 0,6$ an und fällt dann mit weiter steigendem Molenbruch wieder annähernd linear auf Null ab, was möglicherweise mit der von REICHLE⁷²⁾ beschrieben und auch im Dreistoffsystem beobachteten selbst-induzierten Hemmung der Abscheidung von freiem Kohlenstoff im Bereich von $\text{TiC}+\text{C}$ und $\text{TiC}+\text{SiC}+\text{C}$ zusammenhängt.

Eine Auswertung der Abscheidungsergebnisse in der Form eines ARRHENIUS-Diagrammes, um eine Aussage über die Abscheidungskinetik zu gewinnen, war nur bedingt möglich, da die Versuche nicht zur Klärung von kinetischen Fragen angelegt waren. Um jedoch einen gewissen Überblick zu gewinnen, wurden in Abb. 21 a nach Art eines ARRHENIUS-Diagrammes der Logarithmus der Prozentausbeuten der Elemente gegen die reziproke absolute Abscheidungstemperatur aufgetragen. Die Zahlen bezeichnen jeweils Anfang und Ende des Verlaufs der Ausbeuten bei einem bestimmten Molenbruch der Elemente in der Gasphase. Die in einer Spalte zusammengefaßten Versuche liegen jeweils im gleichen Bereich des Abscheidungsdiagrammes. Die Versuche wurden nur nach ihrer Lage im Abscheidungsdiagramm und danach, ob bei allen drei Abscheidungstemperaturen die Ausbeuten bestimmt worden waren, ausgewählt und bewußt auch solche verwendet, deren Ausbeuteverlauf völlig unwahrscheinlich ist. Leider konnten bei dieser Darstellungsform die Fehler der Einzelwerte nicht berücksichtigt werden, was die Aussagekraft zusätzlich einschränkt.

Ferner ist noch nicht geklärt, ob es sich überhaupt um eine kinetisch bedingte Ausbeuteabhängigkeit handelt oder ob sich nicht auch hier das Quasi - Gleichgewichtsmodell von SEDGWICK³³⁾ anwenden ließe, wenn entsprechende Berechnungen der thermodynamischen Gleichgewichte vorlägen. Die häufig zu beobachtende Abnahme der scheinbaren Aktivierungsenergien zwischen 1268 und 1379°C spricht für diese Annahme, da, wie Abb. 21 b zeigt, die theoretisch möglichen Ausbeuten der Elemente bzw. von TiC einen ähnlichen Verlauf zeigen.

Trotz all dieser Einschränkungen lassen sich für jedes Element die scheinbaren Aktivierungsenergien deutlich in drei Gruppen (I, II, III) einteilen, die der Abscheidung des Elementes in bestimmten Phasen und Phasengruppen zugeordnet werden können. Abb. 21 b zeigt schematisch diese Gruppen und in Tab. VII sind die zu diesen Gruppen gehörenden Abscheidungsarten zusammengestellt. Wahrscheinlich liegt nur bei den Gruppen höchster Ausbeutesteigerung (III) eine echte Aktivierungsenergie vor.

Es lassen sich einige allgemeine Feststellungen treffen:

1. Niedrige Ausbeutesteigerungen werden dann beobachtet, wenn bereits bei 1051°C hohe Ausbeuten erreicht werden (z.B. Si in T_2) oder auch bei niedrigen Ausbeuten, wenn die Abscheidung des Elementes wie im Falle von Titan in $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ nur in Form dieser Verbindung möglich ist und seine Menge durch die maximale Siliziumausbeute begrenzt ist. Hier liegt eindeutig eine thermodynamische Kontrolle vor.
2. In Phasen, die miteinander kohärent verwachsen, ($\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ und binäre Titansilizide oder Ti_3SiC_2 und TiC) haben die Elemente jeweils die gleiche "Aktivierungsenergie".
3. Die niedrige "Aktivierungsenergie" bei der Abscheidung von $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ gilt nur so lange, wie es als übersättigte feste Lösung ("Lösungsphase") homogen abgeschieden wird; diese "Lösungsphase" zerfällt später in $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ und die Gleichgewichtsphasen. (s.a. 3.3.1., 3.3.2. und 5.2.3.)
Wird jedoch $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ mit einer oder zwei Phasen nebeneinander abgeschieden ($\text{T}_2 + \text{TiC} + \text{T}_1$), so erhöht sich die "Aktivierungsenergie". Das läßt sich dahingehend deuten, daß in der "Abscheidungsgrenzschicht" ein Diffusionsausgleich für die Phasenbildung notwendig ist.
4. Die Aktivierungsenergie für Silizium ist bei der Abscheidung als $\beta\text{-SiC}$ in Übereinstimmung mit der Literatur bei den gewählten Abscheidungstemperaturen mit ~ 40 kcal/mol relativ hoch (NICKL⁷⁷⁾ 48 kcal/mol). Da die Abscheidung von freiem Kohlenstoff bei diesen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet wurde (s.o. und ⁷²⁾) ist dessen Aktivierungsenergie in SiC ebenfalls sehr hoch und durch die des Siliziums bestimmt.

Diese unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Elementausbeuten für die verschiedenen Phasen eines Mehrphasenfeldes sowie benachbarter Phasenfelder bewirkt mit steigender Temperatur eine Verschiebung der Phasenanteile und der Phasengrenzen zu Gunsten der Phasen, bei deren Abscheidung die höheren "Aktivierungsenergieen" beobachtet wurden. So sind z.B. bei niedrigen Temperaturen die Phasenfelder mit SiC sehr klein und dehnen sich mit steigender Abscheidungstemperatur erheblich aus (s. Abb. 10-12).

Das ist für die technologische Anwendung der chemischen Gasphasenabscheidung von wesentlichen Interesse; insbesondere im Hinblick auf die Abscheidung von Phasengemengen mit unterschiedlichen Phasenverhältnissen.

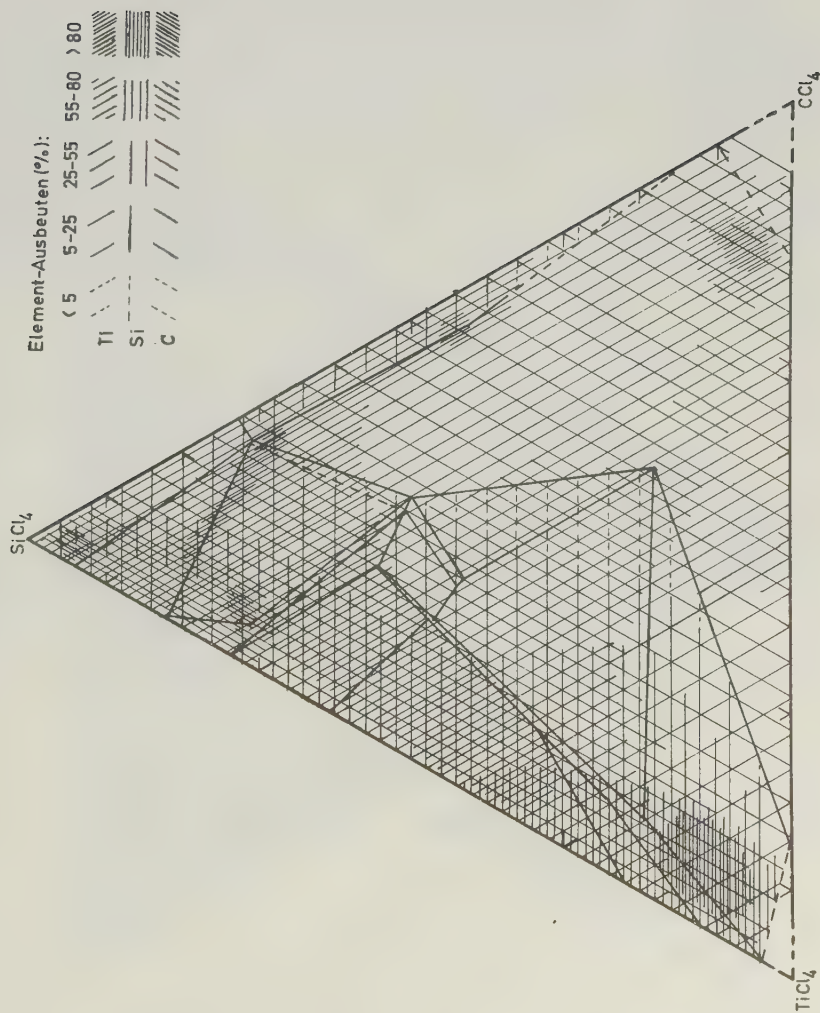


Abb. 19 a: Stufendiagramm der prozentualen Elementausbeuten; $T_s = 1051^\circ\text{C}$

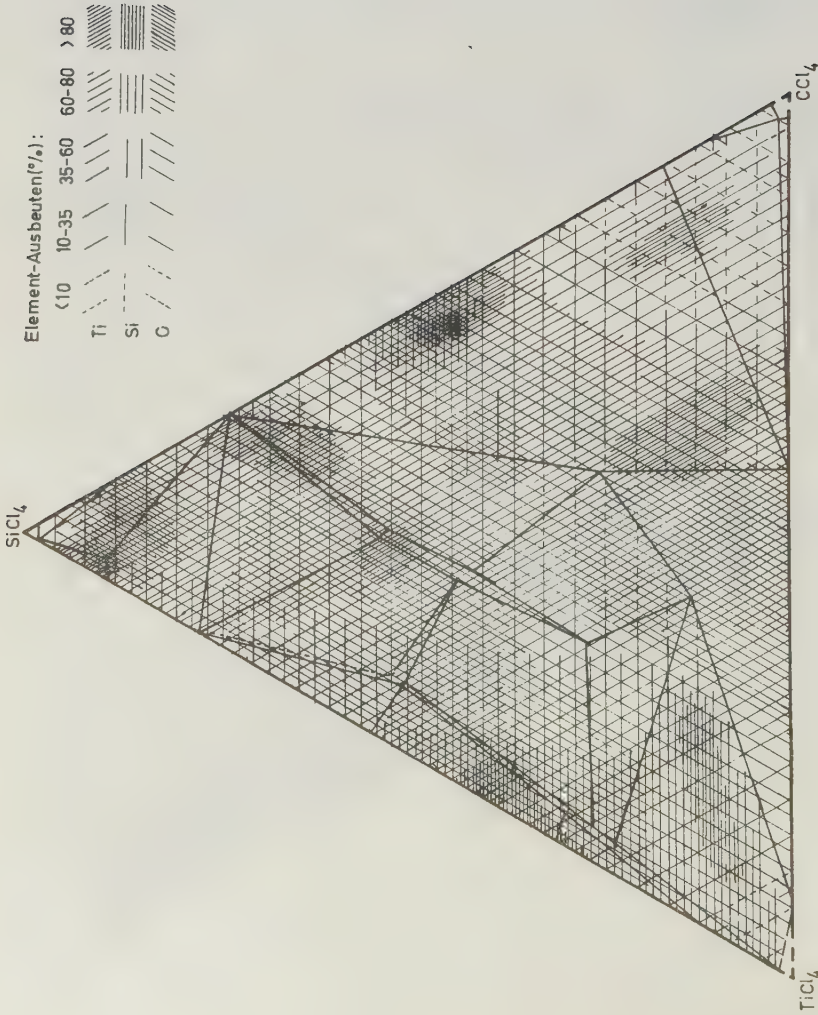


Abb. 19 b: Stufendiagramm der prozentualen Elementausbeuten; $T_s = 1268^\circ\text{C}$

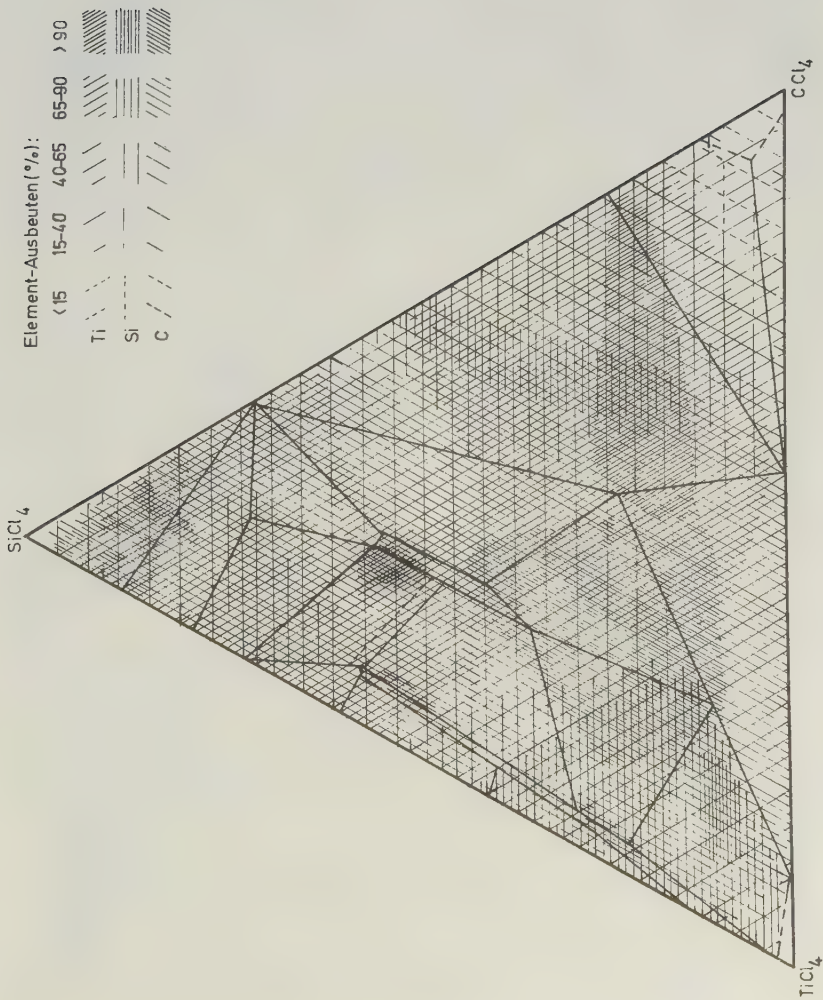


Abb. 19 c: Stufendiagramm der prozentualen Elementausbeuten; $T_s = 1379^\circ\text{C}$

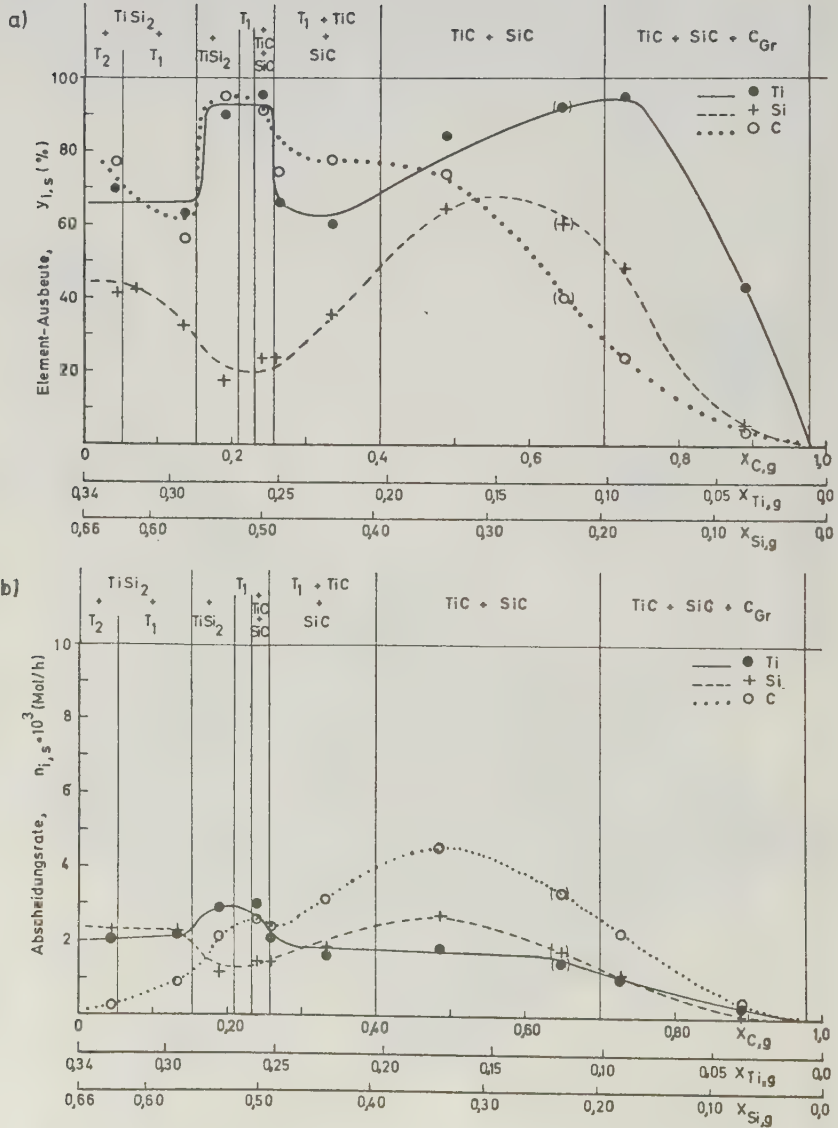


Abb. 20: Ausbeuten der Elemente Titan, Silizium und Kohlenstoff auf der Konzentrationsgeraden (a); $T_s = 1268^\circ\text{C}$, $m_{Ti/Si} = 0,52$;
a) Prozentwerte
b) Abscheidungsraten

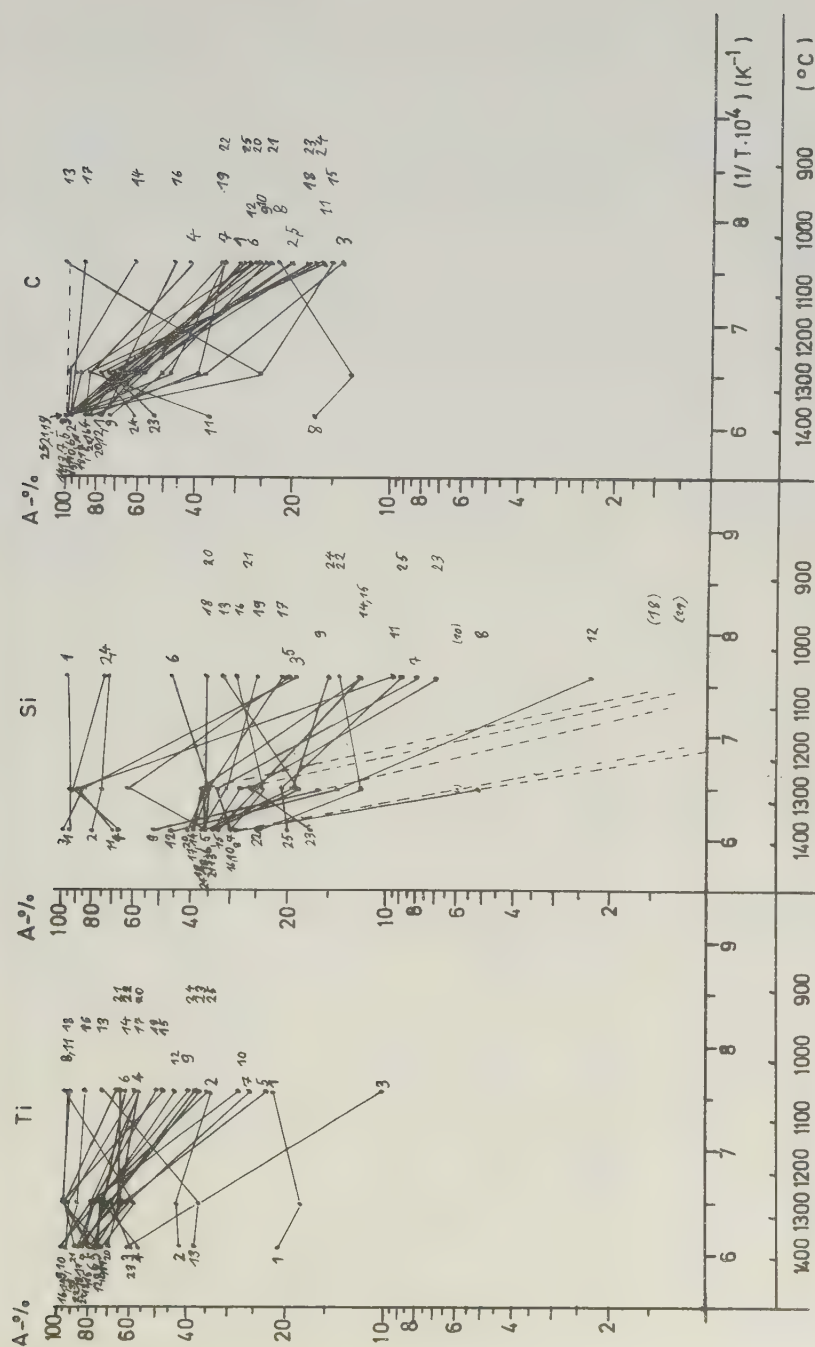


Abb. 21 a: ARRHENIUS-Diagramm der prozentualen Elementausbeuten (Einzelwerte; Geraden mit gleicher Nummer gehören zu einem Versuch.)

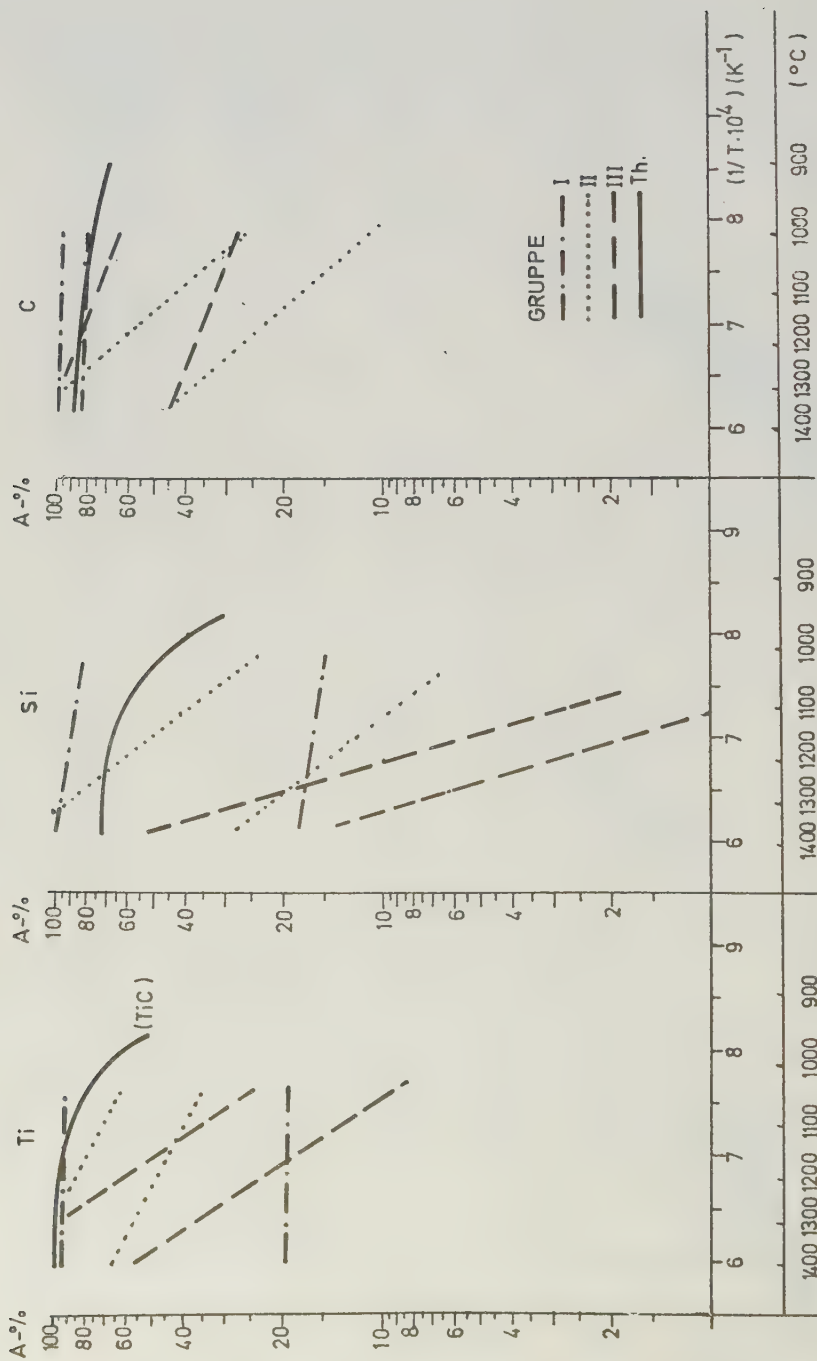


Abb. 21 b) ARRHENIUS-Diagramm der prozentualen Elementausbeuten: Gruppen der scheinbaren Aktivierungsenergien aus (a) im Vergleich mit dem Verlauf der theoretischen Ausbeuten aus Tab. II.

Tabelle VII Gruppen gleicher "Aktivierungsenergien" im System Ti-Si-C

Element	abgesch. Phasen	Nr. aus Abb. 21a	"Aktivierungsenergien" (kcal/mol)		Gruppe	gesch. Abb. 21b Mittel
Titan	$T_2 + (TiSi_2, TiC$ $TiSi, Ti_5Si_4, T_1)$	1,2,4,6	0-5	0-5	I	~ 1
	$TiSi_2 + Si + SiC$	13-15	8-13	0-1		
	$T_1 (+TiSi_2)$	22,23	10-12	3-6	II	10(3)
	$TiC, T_1, (T_1 + TiC)$	9,10,25	12-20	5-12		
	$T_2 + TiC + T_1$ gleiche Teile	3,5,7,24	18-25	3-25	III	~ 25
Silizium	$T_2 + (TiSi_2, TiSi,$ $Ti_5Si_4, TiC, T_1)$	2,4,6	0-5	0-5	I	~ 2
	$T_1 + TiSi_2 (+SiC)$	17,22,23	5-10	5-10		
	$TiSi_2 + Si + SiC$	13-15	13-21	1-13	II	~ 18(5)
	$T_1 + TiC (+SiC)$	25	16	-1		
	$T_2 + TiC + T_1$ gleiche Teile	3,5,7,25	20-30	20-30		
	$SiC (+TiC)$	9-12	30-80	30-80	III	~ 40
Kohlen- stoff	$T_1 + TiSi_2 (+SiC)$	22,17	0-2	0-2	I	~ 0
	$TiSi_2 - Si - SiC$	14	9	0	II	~ 9
	$TiSi_2 + SiC$	16	7	11		
	$T_2 + (TiSi_2, TiSi,$ $Ti_5Si_4, TiC, T_1)$	1,2,4,6	12-20	10-20		
	$TiC, T_1 + TiC$	9,10,25	13-20	15-20	III	~ 25
	$T_2 + TiC + T_1$ gleiche Teile	3,5,7,24	20-30	20-30		
	$SiC + TiC$	9,11,12,22	18-30	20-37		

+ = und; , = oder; eingeklammerte Mittelwerte der Aktivierungsenergiegruppen gelten für Bereich 1268 - 1379°C

3.2. System Ti-Ge-C

3.2.1. Besonderheiten gegenüber dem System Ti-Si-C

Die Analyse der Abscheidungen im System Ti-Ge-C waren wesentlich schwieriger, da zum besseren Vergleich mit dem System Ti-Si-C und auch zum Erlangen von ausreichenden Abscheidungs-raten eine Abscheidung bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Germanium (937°C) notwendig war. Dadurch ergab sich eine Aufteilung der Abscheidungsprodukte in drei Gruppen (s.a. Abb. 22-24):

- a) Liquidus-Bereich: Bei den Abscheidungstemperaturen werden nur flüssige Abscheidungsprodukte (z.B. Germanium oder eutektische Schmelze mit TiGe_2) erhalten.
- b) Bereich: Liquidus + Primärkristalle: Die Schmelze hat die Zusammensetzung wie bei (a) mit Primärkristallen, die z.T. in der Schmelze (Ti_2GeC , TiGe_2) oder auch direkt aus der Gasphase wachsen (Ti_3GeC_2 , TiC , T'_1 ^{+)).}
- c) Solidus-Bereich: Es werden nur feste Abscheidungsprodukte erhalten.

Ferner zeigte sich während der Durchführung der Versuchsreihen, daß die Kohlesubstrate für die Abscheidung der Ge-reichen Phasen ungeeignet waren, weil wegen des Fehlens eines Germaniumkarbides die Phasengleichgewichte im Zustandsdiagramm Ti-Ge-C etwas anders sind als im verwandten System Ti-Si-C (Abb. 1, 2). Im System Ti-Ge-C stehen die Komplexkarbide direkt mit Ge im Gleichgewicht. Das hat zur Folge, daß bei einer Reaktion von abgeschiedenen binären Titangermaniden und auch der NOWOTNY-Phase mit dem Graphitsubstrat die Komplexkarbide und Germanium entstehen, das bei den gewählten Abscheidungstemperaturen flüssig ist, z.B.:



^{+) T'_1 ist vermutlich eine zweite Modifikation des Komplexkarbides Ti_3GeC_2 , die nur im Liquidus-Bereich auftritt.}

Diese an Titan und Kohlenstoff gesättigte Schmelze erhöht ihrerseits die Reaktionsgeschwindigkeit der Umwandlung und führt besonders bei niedrigen Abscheidungstemperaturen (900-1100°C) zur völligen Umwandlung der primären Abscheidungsprodukte. Welche Phasen tatsächlich bei den entsprechenden Gasphasenzusammensetzungen im Gleichgewicht sind, konnte erst durch Abscheidung auf Ta-Substraten festgestellt werden. Erst bei titanreichen Gasphasen wirkte die zuerst auf dem Graphitsubstrat gebildete TiC-Schicht als eine ausreichende Diffusionsbarriere.

3.2.2. Abscheidungsdiagramme

Die Abbildungen 22, 23, 24 zeigen die für die jeweiligen Abscheidungstemperaturen: 944, 1160 und 1268°C erarbeiteten Abscheidungsdiagramme. Sie sind nach der gleichen Methode wie unter 3.1.1. für das System Ti-Si-C beschrieben konstruiert und die aus S. 46 angeführten verallgemeinernden Ausführungen haben auch für dieses System ihre Gültigkeit.

Die Auswahl der Versuche war vorwiegend an dem Abscheidungsdiagramm für 1160°C orientiert; die beiden anderen Diagramme wurden aus den Referenzversuchen bei 944 und 1268°C gewonnen. Die Bedingungen der Versuchsreihen auf den Konzentrationsgeraden a-f sind in den Tabellen V und VI zu finden. Abbildung 25 zeigt die auf der Konzentrationsgeraden (b) durchlaufenden Phasenfelder und die dazugehörigen Schlifffbilder der Abscheidungen, für die Abscheidungstemperatur $T_s = 1160^\circ\text{C}$.

Ein Vergleich der Abscheidungsdiagramme für die verschiedenen Abscheidungstemperaturen zeigt:

Die Abscheidungsdiagramme bei 1160 und 1268°C sind sich sehr ähnlich und die beiden Komplexkarbide Ti_3GeC_2 (T_1) und Ti_2GeC (T_3) sind gleich häufig vertreten.

Hingegen ist bei 944°C das Phasenfeld $T_3 + \text{TiC}$ dominierend und das Komplexkarbid T_1 tritt fast

nur im Bereich: Liquidus + Primärkristalle als Primärkristall und im Solidus-Bereich nur in einem sehr kleinen Phasenfeld zusammen mit TiC auf. Bei 944°C wird kein einphasiger Abscheidungsgebiet für T_1 gefunden.

Für die Beobachtungen bieten sich zwei mögliche Erklärungen an:

Entweder liegt für die Abscheidung von Ti_3GeC_2 (T_1) eine kinetische Hemmung vor, oder die H-Phase (Ti_2GeC) ist bei Temperaturen $>1400^{\circ}\text{C}$ im Gleichgewicht mit TiC nicht stabil und bildet sich dann erst peritektisch.

Für die Annahme einer kinetischen Hemmung spricht die Tatsache, daß für die Germanium-Abscheidung in den Komplexkarbiden bei lamellarer Abscheidung mit Titankarbid zwischen 944 und 1168°C ziemlich hohe "Aktivierungsenergien" gefunden wurden ($40-70$ kcal/mol).

Wahrscheinlicher ist jedoch die zweite Annahme. Sie wird gestützt durch die Beobachtung, daß im Bereich: "Liquidus + Primärkristalle" peritektische Umwandlung von TiC in Ti_3GeC_2 und von Ti_3GeC_2 in Ti_2GeC beobachtet werden. Außerdem wird bei 1160 und 1268°C eine vom thermodynamischen Gleichgewicht her verbotene vierphasige Abscheidung von: $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$, Ti_2GeC , Ti_3GeC_2 , TiC beobachtet, wobei jedoch die NOWOTNY-Phase durch peritektische Höfe aus Ti_2GeC von der lamellaren Abscheidung von Ti_3GeC_2 + TiC getrennt ist. Es ist jedoch anzunehmen, daß die peritektische Umwandlung erst im Laufe der Abscheidung oder auch erst beim Abkühlen stattfindet und zunächst Primärkristalle aus $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ und dazwischen Ti_3GeC_2 + TiC abgeschieden werden (Abb. 42).

Die Temperaturen der peritektischen Umwandlung müssen relativ niedrig liegen, da durch Erschmelzen von TiC + Ge im Lichtbogen kein Komplexkarbid gebildet wird, sondern erst bei einer Wärmebehandlung bei 850°C entsteht. Die Lage der übrigen Phasenfelder im "Solidus-Bereich" verschiebt sich nur geringfügig mit steigender Temperatur zur Kohlenstoffecke.

Außerdem verschiebt sich die Grenze "Liquidus+Primärkristalle"/
"Solidus" im binären Randsystem: Ge-Ti zu Germanium hin:

Grenze für:	944	1160	1268 °C
bei $X_{\text{Ge(g)}} =$	0,45	0,54	0,56

Diese Verschiebung ist thermodynamisch bedingt und beruht darauf, daß die Titanausbeute mit steigender Temperatur zunimmt, während die Germaniumausbeute abnehmende Tendenz besitzt. (s.Tab. II und Abb. 33 b). Sie ist im Einklang mit der im ternären System beobachteten, gleichsinnigen Verschiebung der Grenze Ge/(Ge+TiGe₂) bei der Zusammensetzung der Restschmelze im Bereich: "Liquidus + Primärkristalle" zur Ge-C-Seite, was einer stärkeren Anreicherung der Schmelze mit Titan entspricht.

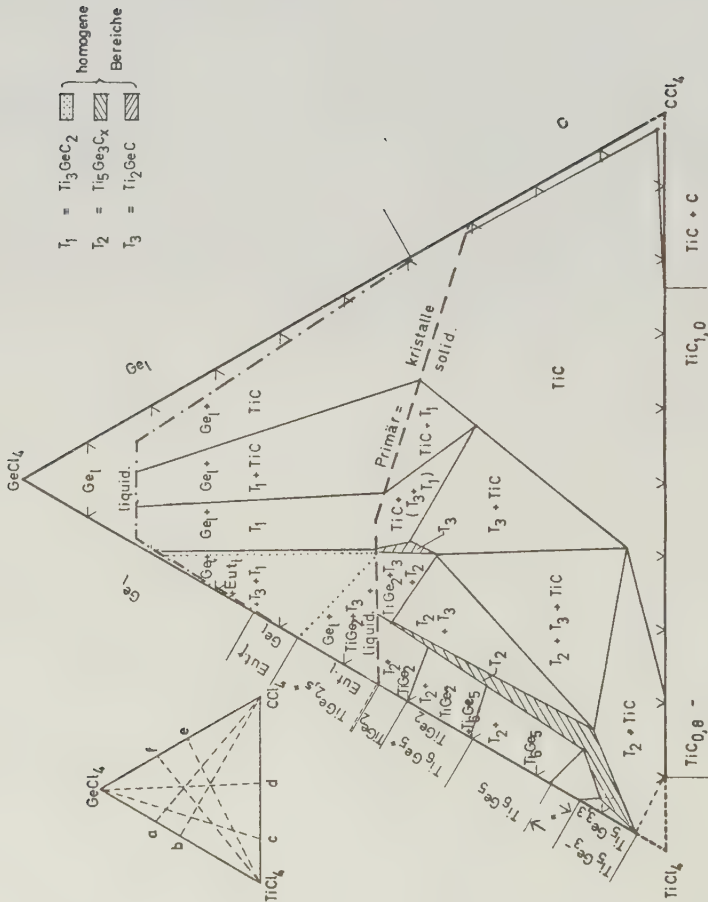


Abb. 22: Abscheidungsdiagramm für das Reaktionssystem $\text{TiCl}_4 + \text{GeCl}_4 + \text{H}_2$, ex bei $T_s = 944^\circ\text{C}$.

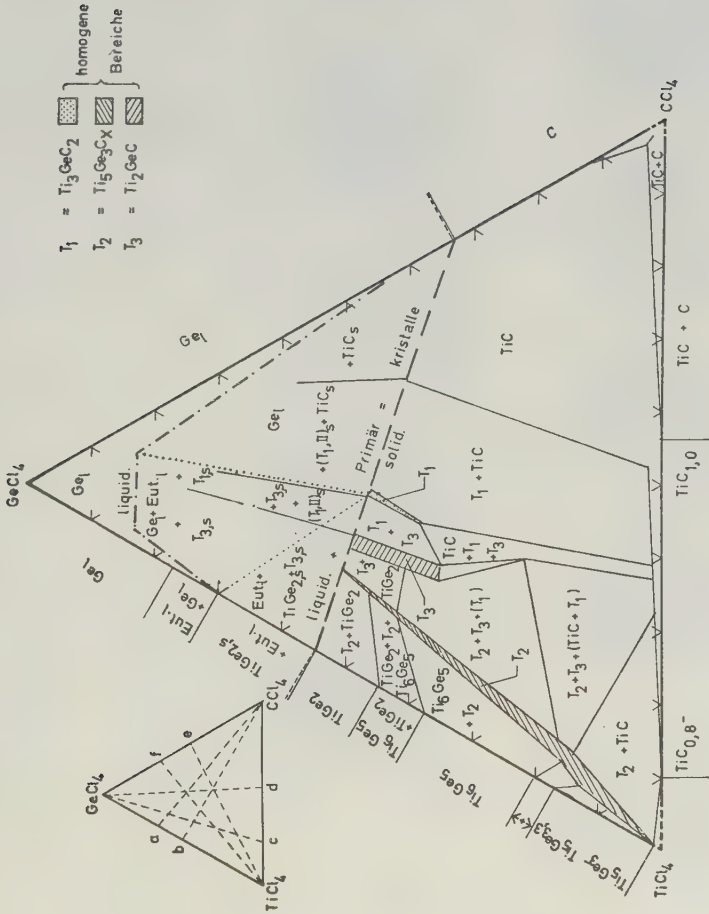


Abb.23: Abscheidungsdiagramm für das Reaktionssystem $\text{TiCl}_4 + \text{GeCl}_4 + \text{CCl}_4 + \text{H}_2$, ex bei $T_s = 1160^\circ\text{C}$.

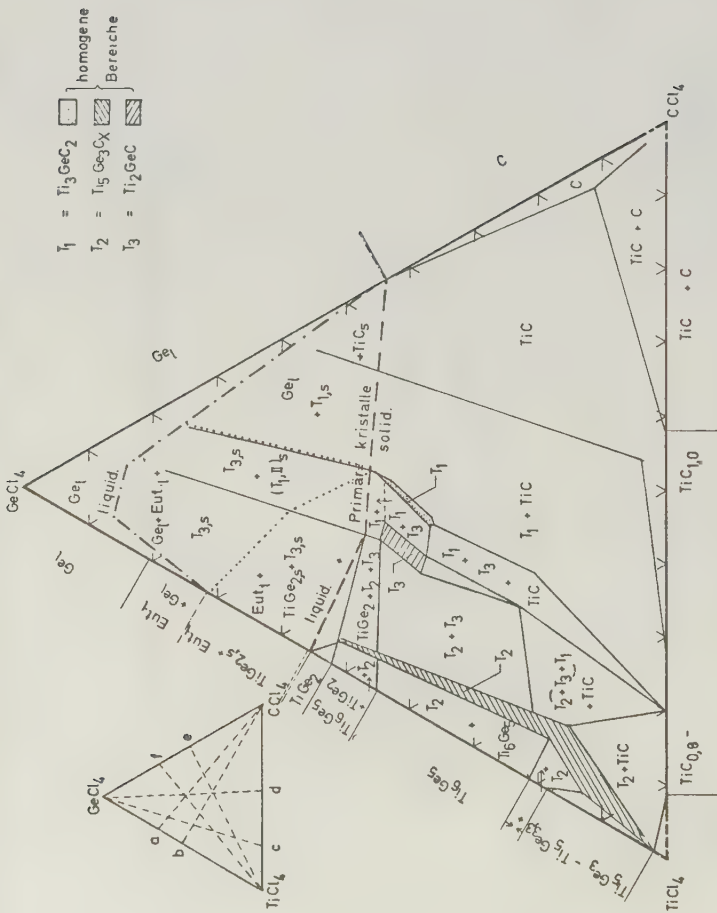


Abb. 24: Abscheidungsdiagramm für das Reaktionssystem $\text{TiCl}_4 + \text{GeCl}_4 + \text{CCl}_4 + \text{H}_2$, ex bei $T_s = 1268^\circ\text{C}$.

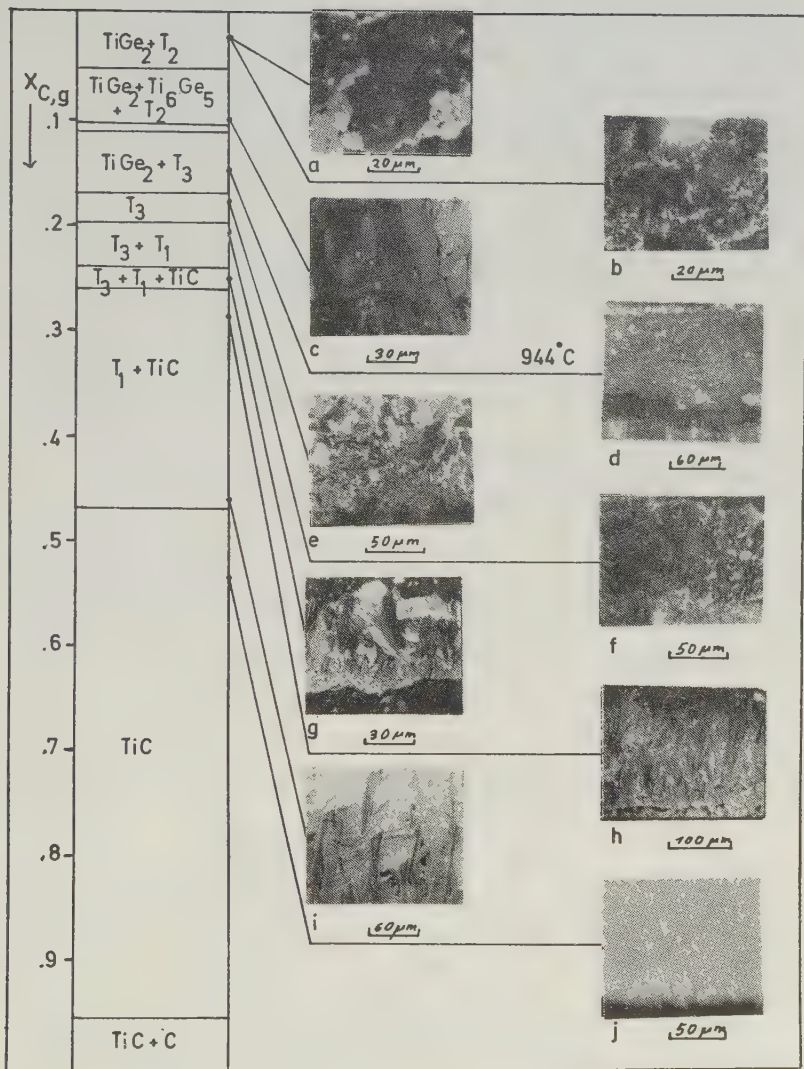


Abb. 25: Art und Form der abgeschiedenen Phasen auf der Konzentrationsgeraden (b): $X_{C(g)} = 0 \dots 1$ mit $m_{Ti/Ge} = 1,08$ bei $T_S = 1160^\circ C$; Substrat stets unterhalb des Bildrandes.

Legende zu Abb. 25

- a) Restschicht aus Ti Ge C + TiGe (80:20); polykristallin;
 $X_{i(g)} = 0.498$; $X_{Ge(g)} = 0.479$; $X_{C(\alpha)} = 0.023$;
 an den Korngrenzen während der Abscheidung evt. schon Schmelze
 durch Reaktion mit C entstanden.

- b) Gleiche Abscheidung wie (a); Schicht aus $Ti_2GeC_{(s)} + (Ge + TiGe_2)_1$;
 durch Reaktion mit Graphitsubstrat gebildet.

- c) Schicht auf Ta - Substrat: $Ti_5Ge_3C_x$ -Kristallite mit lamel-
 laren Einlagerungen von Ti_6Ge_5 ; an den Korngrenzen $TiGe_2$
 (dunkel) $X_{Ti(g)} = 0.456$; $X_{Ge(g)} = 0.439$; $X_{C(g)} = 0.105$.

- d) Polykristalline Schicht auf Ta-Substrat; $TiGe_2 + Ti_2GeC$ inein-
 ander verwachsen; $X_{Ti(g)} = 0.447$; $X_{Ge(g)} = 0.403$;
 $X_{C(g)} = 0.150$, $T_2 = 944^\circ C$.

- e) Polykristalline Schicht aus Ti_2GeC ; zur Kohle Bildung von
 $Ti_3GeC_2 + Ge(?)$; $X_{Ti(g)} = 0.396$; $X_{Ge(g)} = 0.347$; $X_{C(g)} = 0.174$.

- f) Polykristalline Schicht aus Ti_2GeC und Ti_3GeC_2 (2:1); zur
 Kohle nur Ti_3GeC_2 ; $X_{Ti(g)} = 0.364$; $X_{Ge(g)} = 0.350$;
 $X_{C(g)} = 0.207$.

- g) Polykristalline Schicht aus Ti_2GeC (70%) und Ti_3GeC_2 (10%); mit
 TiC-Lamellen in den Komplexkarbiden;
 $X_{Ti(g)} = 0.376$; $X_{Ge(g)} = 0.371$; $X_{C(g)} = 0.252$.

- h) Nicht ganz dichte Schicht aus unterschiedlich orientierten
 Lamellenpaketen aus Ti_3GeC_2 mit 5% TiC; $X_{Ti(g)} = 0.362$;
 $X_{Ge(g)} = 0.349$; $X_{C(g)} = 0.289$.

- i) Lamellenpakete aus $Ti_3GeC_2 + TiC$ (40:60) unterschiedlich
 orientiert; $X_{Ti(g)} = 0.272$; $X_{Ge(g)} = 0.262$; $X_{C(g)} = 0.466$.

- k) Polykristalline Schicht aus TiC (leicht pleochroitisch)
 $X_{Ti(g)} = 0.236$; $X_{Ge(g)} = 0.227$; $X_{C(g)} = 0.537$.

3.2.3. Morphologie und Gefüge der in den verschiedenen Phasenfeldern abgeschiedenen Produkte

Die Morphologie und das Gefüge der Abscheidungsprodukte ist im System Ti-Ge-C noch vielgestaltiger als im System Ti-Si-C; einerseits wegen des zweiten Komplexkarbides Ti_2GeC und zusätzlich wegen der Aufteilung in die Bereiche: "Liquidus, Liquidus + Primärkristalle und Solidus". Direkt vergleichbar mit dem System Ti-Si-C sind nur die Abscheidungsformen im "Solidus-Bereich".

a) "solidus-Bereich":

Die auch hier beobachteten besonderen Abscheidungsformen wie

- die lamellare Abscheidung,
- die gerichtete Ausscheidung und
- das Vorauswachsen einer bevorzugten Phase

werden, wie unter 3.1.2. schon erwähnt, gemeinsam mit dem System Ti-Si-C besprochen (3.3.)

Die häufigste Abscheidungsform, das polykristalline, kolumnare Wachstum wird bei allen einphasigen Abscheidungen innerhalb des "olidus-Bereiches" beobachtet:

$TiGe_2$		TiC	Abb. 25 j
Ti_6Ge_5	Abb. 26 a	C	(keine Absch.
$Ti_5Ge_{3,3}$	Abb. 26 b	Ge	immer flüssig
Ti_5Ge_3			
$Ti_5Ge_3C_x$	Abb. 26 c ⁺⁾		
$Ti_5Ge_{3,3}$	Abb. 26 d		
Ti_3GeC_2			
Ti_2GeC	Abb. 25 e		

Bei mehrphasigen Abscheidungen wird diese Abscheidungsform nur beobachtet, wenn keine bevorzugte Orientierung zwischen den Phasen existiert; das gilt für die zweiphasigen Abscheidungen des binären Systems: Ti-Ge:

$TiGe_2-Ti_6Ge_5$	
$Ti_6Ge_5-Ti_5Ge_{3,3}$	Abb. 27 a, 28 b,e

⁺⁾ s. nächste Seite

Ferner wurde dieses Wachstum bei folgenden mehrphasigen Abscheidungen mit ternären Phasen beobachtet:

$\text{TiGe}_2 - \text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x^{+)}$ Abb. 25 a

$\text{TiGe}_2 - \text{Ti}_6\text{Ge}_5 - \text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ Abb. 27 b

$\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x - \text{Ti}_6\text{Ge}_5$ Abb. 25 c

$\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x - \text{Ti}_2\text{GeC}$ Abb. 27 d

$\text{Ti}_2\text{GeC} - \text{Ti}_3\text{GeC}_2$ Abb. 25 f

⁺) Auf die Stöchiometrie der NOWOTNY-Phase: $\text{Ti}_{5-3+y}\text{Ge}_3\text{C}_x$ besonders in Abhängigkeit von den Gleichgewichten mit den benachbarten Phasen wird unter 3.3.2. näher eingegangen. Der Einfachheit halber wird sonst die Formel $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ verwendet.

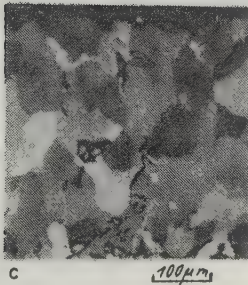
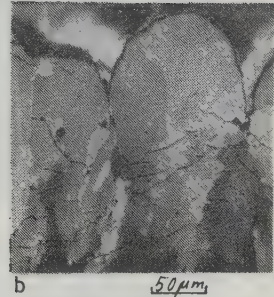
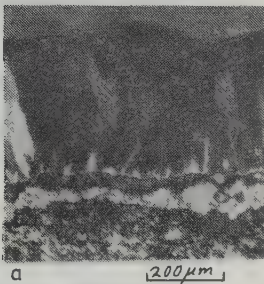


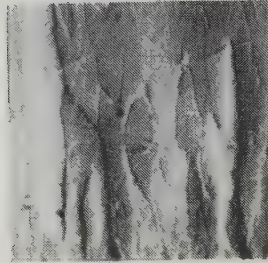
Abb. 26: Polykristalline Abscheidungsprodukte mit kolumnarem Wachstum

- a) Einphasige Abscheidung von Ti_6Ge_5 ; zur Kohle Zwischenschicht aus $TiC + Ti_2GeC$; $T_s = 1160^\circ C$; $x_{Ti(g)} = 0.839$; $x_{Si(g)} = 0.161$; $x_{C(g)} = 0.000$.
- b) Einphasige Abscheidung aus $Ti_5Ge_{3,3}$ mit beginnender Knospenbildung; dunklere Zonen zur Kohle zeigen die Lösung von Kohlenstoff an (etwa $Ti_5Ge_{3,3}C_{0,3}$); $T_s = 1268^\circ C$; $x_{Ti(g)} = 0.806$; $x_{Ge(g)} = 0.194$, $x_{C(g)} = 0.000$.
- c) Abscheidung von $Ti_5Ge_3C_x$ bei $1160^\circ C$;
 $x_{Ti(g)} = 0.798$; $x_{Ge(g)} = 0.144$; $x_{C(g)} = 0.057$
- d) Abscheidung von $Ti_5Ge_{3,3}C_{0,3}$ bei $1300^\circ C$; die Kristallite sind wesentlich größer; Neigung zur Bildung von Einkristallen (s.a. Abb. 27) $x_{Ti(g)} = 0.797$; $x_{Ge(g)} = 0.182$; $x_{C(g)} = 0.011$



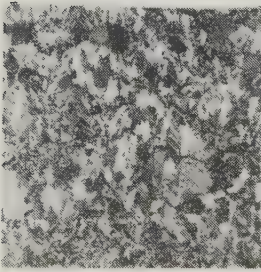
a

100 μm



b

30 μm



c

50 μm



d

150 μm

Abb. 27: Polykristalline mehrphasige Abscheidungsprodukte:

- a) zweiphasige Abscheidung im binären System Ti-Ge: $Ti_6Ge_5 + Ti_5Ge_{3,3}$; $T_s = 1160^\circ C$; die Stufen sind auf Temperaturschwankungen zurückzuführen; $x_{Ti(g)} = 0.806$; $x_{Ge(g)} = 0.194$; $x_{C(g)} = 0.000$.
- b) dreiphasige Abscheidung aus $TiGe_2$ (hell, erhaben) und Ti_6Ge_5 (dunkel) mit geringen $Ti_5Ge_3C_x$ -Anteilen an den Korngrenzen; Interferenzkontrast-Aufnahme; $T_s = 944^\circ C$; $x_{Ti(g)} = 0.602$; $x_{Ge(g)} = 0.386$; $x_{C(g)} = 0.012$
- c) zweiphasige Abscheidung: Ti_2GeC (80%) mit Ti_5Ge_3C -Einlagerungen (kontrastreiche, größere Kristallite) $T_s = 1160^\circ C$; $x_{Ti(g)} = 0.488$; $x_{Ge(g)} = 0.235$; $x_{C(g)} = 0.277$.
- d) gleiche Phasenzusammensetzung wie (c) jedoch mit umgekehrten Mengenverhältnissen. 30% Ti_2GeC -Einlagerungen (hell) in dichter $Ti_5Ge_3C_x$ -Schicht mit großen durchgehenden Kristalliten; $T_s = 1160^\circ C$ $x_{Ti(g)} = 0.536$; $x_{Ge(g)} = 0.292$; $x_{C(g)} = 0.172$.



a 100 μm



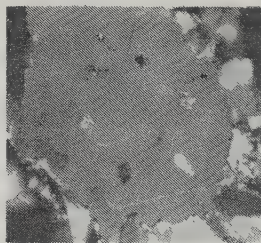
c 20 μm



e 200 μm



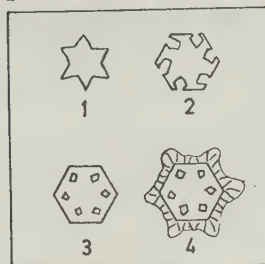
g 60 μm



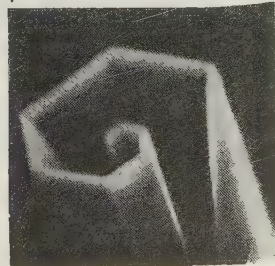
b 100 μm



d 20 μm



f



h 20 μm

Abb. 28: Besondere Wachstumsformen der NOWOTNY-Phase $Ti_5Ge_3C_x$ bei höheren Abscheidungstemperaturen (Legende S. n.S.).

Legende zu Abb. 28

Hohlkristalle bei der Abscheidung von $\text{Ti}_5\text{Ge}_{3,3}\text{C}_{0-0,3}$

$T_s = 1490^\circ\text{C}$; $X_{\text{Ti}(g)} = 0.509$; $X_{\text{Ge}(g)} = 0.491$; $X_{\text{C}(g)} = 0.000$.

(Kohlenstoff besonders in unteren Ende der Kristalle durch Aufkohlung aus dem Substrat)

a) kleinerer Einkristall (WR [0001])

b) Querschliff durch größeren Kristalliten, bereits polykristallin umhüllt, teilweise auch von Ti_6Ge_5 .

c) Ende eines Hohlkristalles mit beginnender polykristalliner Abscheidung auf den Kristallflächen.

d) Bruchfläche eines dünneren Kristalliten mit noch sternförmigem Querschnitt und beginnender Überwachsung. (Stufe C-2)

e) Große Kristallite mit polykristallin überwachsenen Enden.

f) Schema der Wachstumsstufen.

g,h) Hohlkristalle: $\text{Ti}_5\text{Ge}_{3,3}\text{C}_{0,3}$

Eine Erklärung dieser gewickelten Wachstumsform ist nicht möglich, eventuell ist sie auf häufige Verzwillingung zurückzuführen;

$T_s = 1389^\circ\text{C}$; $X_{\text{Ti},g} = 0.797$; $X_{\text{Ge}(g)} = 0.192$; $X_{\text{C}(g)} = 0.011$

Während bei den Abscheidungen bis 1269°C vorwiegend kompakte Schichten mit kolumnar angeordneten Kristalliten wachsen, wurden bei 1379 und 1490°C und besonders bei der germaniumreichen Modifikation der NOWOTNY-Phase ($\text{Ti}_5\text{Ge}_{3,3} \text{C}_{\text{O-O},3}$) Kristallite mit besonders interessantem Habitus erhalten (Abb. 28).

Die Entstehung der sechszählig angeordneten Löcher ist vermutlich auf einen zweistufigen Abscheidungsprozess zurückzuführen. Primär wächst ein dünner Kristallit, möglicherweise auch ein Whisker mit sternförmigem Querschnitt. Mit zunehmendem Dickenwachstum ändert sich, möglicherweise temperaturbedingt, der Habitus der Kristallite und die Zwischenräume zwischen den Sternzacken werden überwachsen. Ab einer gewissen Kristallgröße sind die Enden der Kristallite wegen der induktiven Heizung zu kühl für ein einkristallines Wachstum und es kommt zur polykristallinen Abscheidung auf den Kristallenden. Im Einklang mit der Verschiebung der Phasengrenzen mit der Temperatur können auch neue Phasen auftreten.

b) "Liquidus-Bereiche"

Die Abscheidungsprodukte im "Liquidus-Bereich" lassen sich, wie unter 3.2.1. bereits erwähnt, in zwei Gruppen teilen: Im reinen "Liquidus-Bereich" liegen nur geschmolzene Abscheidungsprodukte vor; und zwar als kleine Kügelchen oder Tröpfchen aus Germanium oder eutektischer Schmelze: $\text{Ge} + \text{TiGe}_2$; der Titan- und Kohlenstoffgehalt reicht nicht zur Bildung von Primärkristallen.

Der Bereich: "Liquidus + Primärkristalle" läßt sich in drei Untergruppen einteilen, die sich durch die Zusammensetzung der Schmelze unterscheiden und zu denen jeweils mehrere Phasenfelder gehören, je nach Art der Primärkristalle.

Den drei Untergruppen sind folgende Schmelzen zugeordnet: (unterschieden nach ihren Erstarrungsformen:)

- Germanium (mit Titan und Kohlenstoff gesättigt)
- Germanium (prim.Krist.) + Eutektikum mit TiGe_2
- eutektische Schmelze: Germanium + TiGe_2
(teilweise entartet).

So wie im "Solidus-Bereich" TiC bei 944°C die dominierende Phase ist, nimmt im Bereich: "Liquidus + Primärkristalle" die Gruppe von Phasenfeldern mit Germanium als Restschmelze bei 944°C die größten Bereiche ein, während sich mit steigender Abscheidungs-temperatur die Bereiche mit eutektischer Schmelze zunehmend ausdehnen, ähnlich wie im "Solidus-Bereich" die Phasenfelder mit den Komplexkarbiden.

Aus allen Abscheidungsdiagrammen ist ersichtlich, daß sich die Phasenfelder des Solidus-Bereiches in Form der Primärkristalle im Bereich: "Liquidus + Primärkristalle" fortsetzen.

Häufig wird jedoch beobachtet, daß die primär aus der Gasphase abgeschiedenen festen Phasen (Primärkristalle) nicht mit der dazwischen erstarrten Schmelze im Gleichgewicht stehen. Das läßt die Vermutung zu, daß die Schmelze erst nach einer etwas längeren Verweilzeit der Restgasphase zwischen diesen Primärkristallen abgeschieden wird.

Die zweiphasigen Abscheidungen von $\text{TiC}_s + \text{Ge}_1$ sind zwar im Einklang mit den bei Schmelzversuchen gemachten Erfahrungen, daß bei höheren Temperaturen TiC mit einer Germanium-Schmelze im Gleichgewicht ist, aber es lassen sich an den Phasengrenzen bereits peritektische Umwandlungen in Ti_3GeC_2 vermuten (Abb. 29 a). Bei titanreicheren Schmelzen (Erstarrungsgefüge: $\text{Ge}_{\text{PK}} + \text{Eutektikum mit TiGe}_2$) ist entweder gleich das Komplexkarbid Ti_3GeC_2 der Primärkristall oder aber die peritektische Umwandlung von TiC ist so vollkommen, daß nur gelegentlich Restlamellen aus TiC in der Mitte der Kristallite zu beobachten sind (Abb. 29 b).

Enthält die erstarrte Schmelze TiGe_2 -Primärkristallen, so besteht der aus der Gasphase wachsende Primärkristall aus einer zweiten in der Struktur jedoch noch nicht aufgeklärten Modifikation T'_1 des Komplexkarbides Ti_3GeC_2 (s.a. Anhang). Diese wandelt sich jedoch noch während der Abscheidungszeit teilweise in Ti_3GeC_2 um und es bilden sich zur Einstellung des Gleichgewichtes mit der Schmelze peritektische Höfe aus Ti_2GeC aus (Abb. 29 c, 30 a-d).

Bei sehr titanreichen Schmelzen bestehen die karbidischen Primärkristalle entweder gleich aus Ti_2GeC oder die peritektische Reaktion ist so vollständig, daß kein anderes nicht dem Gleichgewicht entsprechendes Karbid mehr nachweisbar ist. Hier ist die zusätzliche Bildung von Ti_2GeC durch Reaktion der Schmelze mit den Graphitsubstrat zu beobachten (Abb. 29 d)

Unter Berücksichtigung der peritektischen Umwandlungen kann man jedoch feststellen, daß die beobachteten Phasengemische im Einklang mit dem vorgeschlagenen Schnitt durch das Zustandsdiagramm sind.

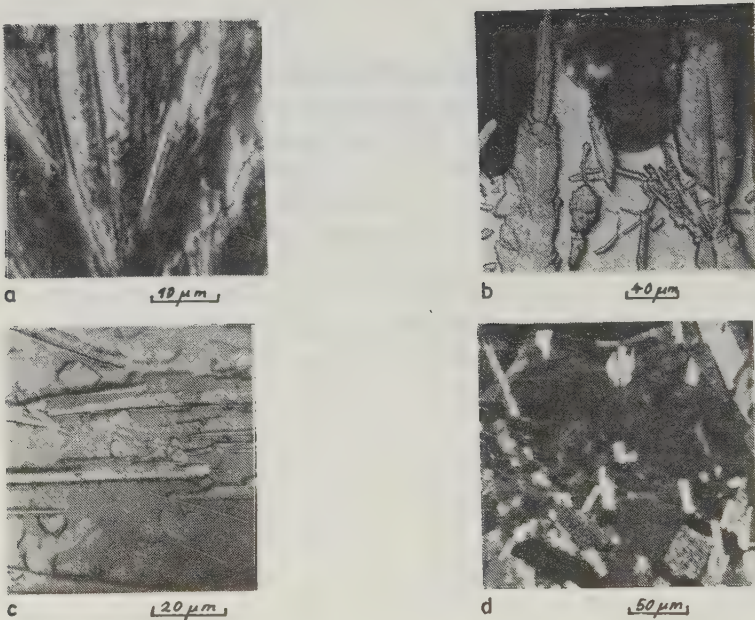
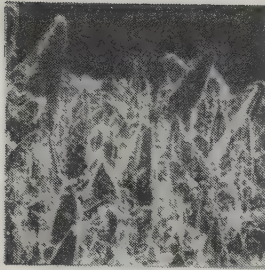


Abb. 29: Abscheidungen aus dem Bereich: Liquidus + Primärkristalle

- a) Bündel aus TiC-Lamellen mit Germanium zwischen den Lamellen (wie Wasser im Schwamm); $T_s = 1160^\circ\text{C}$; $x_{\text{Ti}(g)} = 0.087$;
 $x_{\text{Ge}(g)} = x_{\text{Ge}(l)} = 0.418$; $x_{\text{C}(g)} = 0.405$.
- b) große Ti_3GeC_2 -Kristallite, gelegentlich mit TiC-Lamellen (hell) im Inneren; in den Zwischenräumen erstarrte eutektische Schmelze: Ge-TiGe_2 mit Ge Primärkristallen; $T_s = 1268^\circ\text{C}$; $x_{\text{Ti}(g)} = 0.167$;
 $x_{\text{Ge}(g)} = 0.643$; $x_{\text{C}(g)} = 0.190$.
- c) Abscheidung mit der gleichen Gasphasenzusammensetzung wie bei (b), jedoch bei 1160°C : Komplexkarbid-Lamellen und TiGe_2 -Primärkristalle (rund) in stark entarteter eutektischer Schmelze: $\text{Ge} + \text{TiGe}_2$; zur Oberfläche hin bestehen die Lamellen aus einer zweiten Modifikation des Ti_3GeC_2 (s.a. 3.4.1.) (vermutlich wachsen sie so aus der Gasphase); in der Schmelze wandelt sich Ti'_1 in Ti_3GeC_2 um und es bilden sich peritektische Höfe aus Ti_2GeC aus.
- d) Abscheidung von Ti_2GeC (quaderförmig) und TiGe_2 -Primärkristallen (rund) mit eutektischer Schmelze in den Zwischenräumen; zur Kohle zusätzlich stengelig Ti_2GeC durch Reaktion der Schmelze mit dem Graphitsubstrat. $T_s = 1160^\circ\text{C}$; $x_{\text{Ti}(g)} = 0.405$; $x_{\text{Ge}(g)} = 0.537$;
 $x_{\text{C}(g)} = 0.058$.



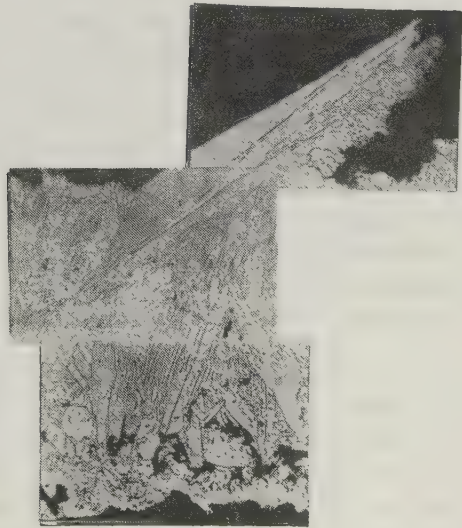
a 100 µm



b 50 µm



c 20 µm



d 50 µm

Abb. 30: Abscheidung mit geringen geschmolzenen Anteilen und großen Anteilen des Komplexkarbides Ti; $x_{\text{Ti}(g)} = 0.277$; $x_{\text{Ge}(g)} = 0.534$; $x_{\text{C}(g)} = 0.189$; $T_s = 1160^\circ\text{C}$.

- Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche zeigt viele Primärkristallnadeln von Ti_1' .
- Schliffbild polarisiert
- mechanisch verbogene Spitze vom Ti-Kristall blättert in Lamellen auf
- Schnitt bei höherer Vergrößerung; der Ti-Primärkristall ist seitlich polykristallin von Ti_3Ge_2 , mit ehemaliger Schmelze ($Ge + TiGe_2$) an den Korngrenzen bewachsen und in einer Schicht der gleichen Zusammensetzung verwurzelt. Tieferliegende Primärkristalle sind z.T. in Ti_3Ge_2 umgewandelt. Die Schmelze dringt auch zwischen die Lamellen der Primärkristalle und führt zu peritektischer Bildung von Ti_2Ge .

3.2.4. Elementausbeuten und Aktivierungsenergien

Ebenso wie für das System Ti-Si-C wurden auch hier nach der unter 2.2.3. beschriebenen Methode die prozentualen Elementausbeuten ($Y_{i(s)}$) berechnet und in den Abb. 31 a-d für die jeweiligen Abscheidungstemperaturen als Funktion des Molenbruchs der Elemente in der Gasphase aufgetragen:

$$Y_{i(s)} = F(X_{i(g)}, T_S) \quad (13)$$

Auch hier wurde wegen des unter 2.2.3. erwähnten großen Fehlers ($\pm 5-10\%$) die Auftragungsform eines Stufendiagrammes gewählt.

Für die Darstellung des Verlaufes der prozentualen und absoluten Ausbeuten der Elemente in Abhängigkeit vom Molenbruch auf der Konzentrationsgeraden (b) (Abb. 32 a,b) und für die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten in Form eines ARRHENIUS-Diagrammes (Abb. 33 a,b) wurden die jeweils errechneten Werte eingesetzt. Bezüglich der Zulässigkeit solcher Diagramme und deren Aussagekraft gilt sinngemäß das unter 3.1.3. geschriebene.

Die Ausbeutestufendiagramme (Abb. 31 a-d) für das System: Ti-Ge-C sind denen des System Ti-Si-C sehr ähnlich.

Die maximalen Ausbeuten liegen mit $>50\%$ bei 944°C , $>70\%$ bei 1160°C und $>80\%$ bei 1268°C etwas niedriger als in Abb. 19 a-c.

Aus den in diese Diagramme projizierten Phasenfeldern der Abscheidungsdiagramme (Abb. 22-24) ist ebenso deutlich zu erkennen, daß besonders hohe oder niedrige Ausbeuten an die Existenzbereiche bestimmter Phasen und Phasengemische gebunden sind.

Die Maxima der prozentualen Ausbeuten von Germanium und Kohlenstoff liegen für alle Temperaturen im Bereich der NOWOTNY-Phase: $\text{Ti}_5\text{Ge}_{3+y}\text{C}_x$ und für Titan bei 1160 und 1268°C in den Phasenfeldern TiC und $\text{TiC} + \text{Ti}_3\text{GeC}_2$; bei 944°C wird die höchste Titan- ausbeute im Bereich "Liquidus + Primärkristalle" und zwar wiederum im Phasenfeld mit $\text{TiC} + \text{Ti}_3\text{GeC}_2$ gefunden.

Generell ist auch hier zu erkennen, daß die prozentualen Ausbeuten mit sinkendem Molenbruch des jeweiligen Elementes ansteigen.

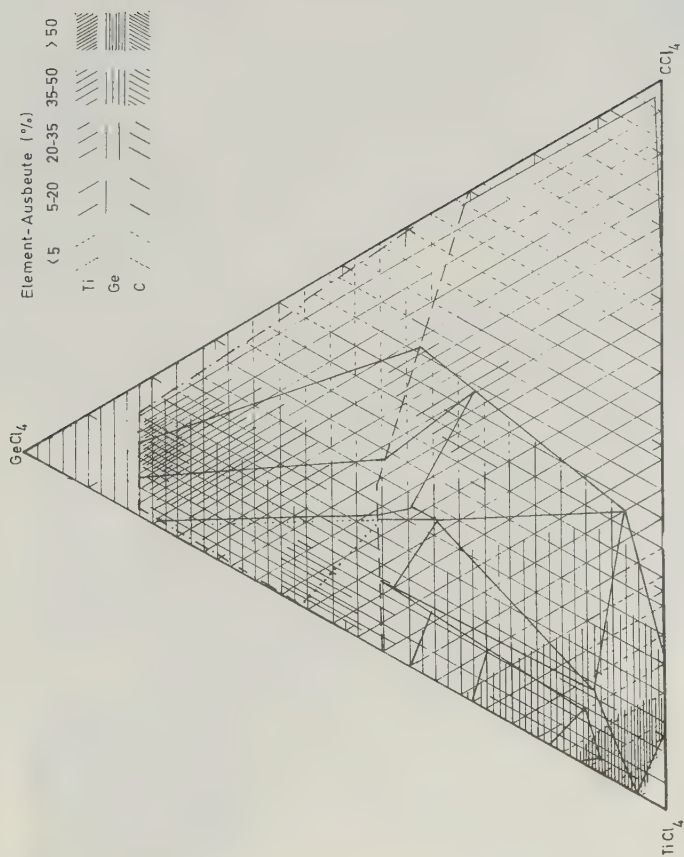


Abb. 31 a: Stufendiagramm der prozentualen Element-Ausbeuten; $T_S = 944^\circ\text{C}$

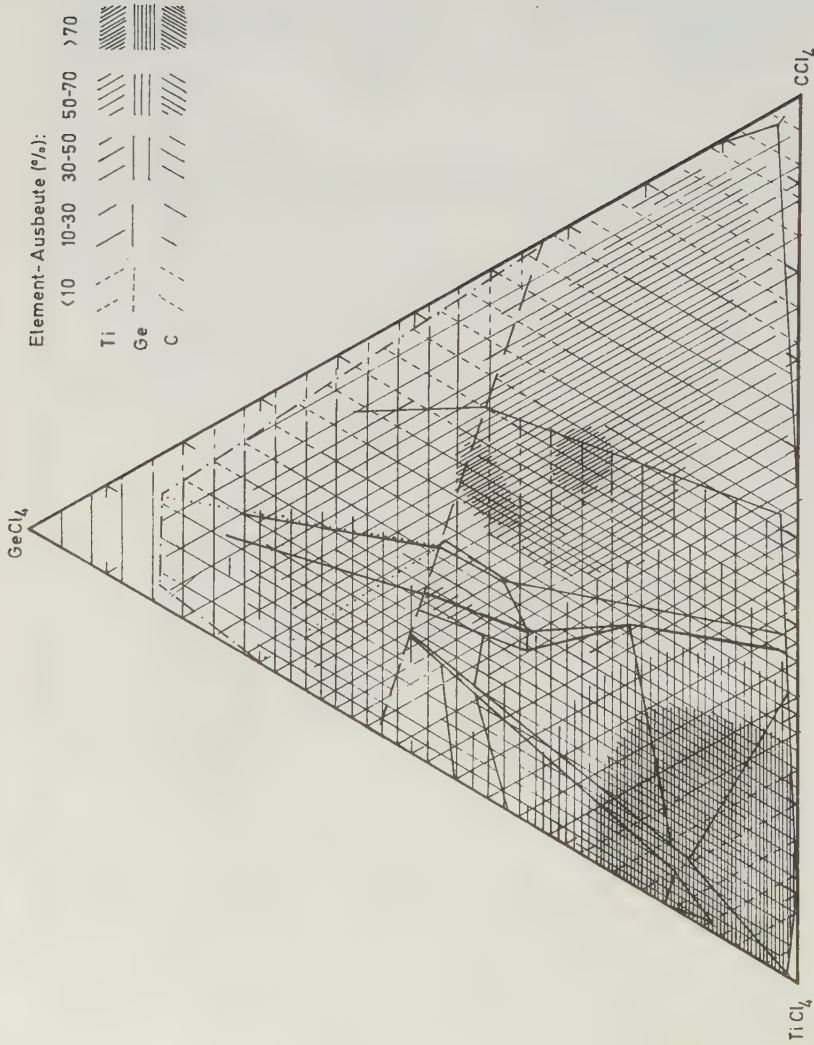


Abb. 31 b: Stufendiagramm der prozentualen Element-Ausbeuten; $T_S = 1160^\circ\text{C}$.

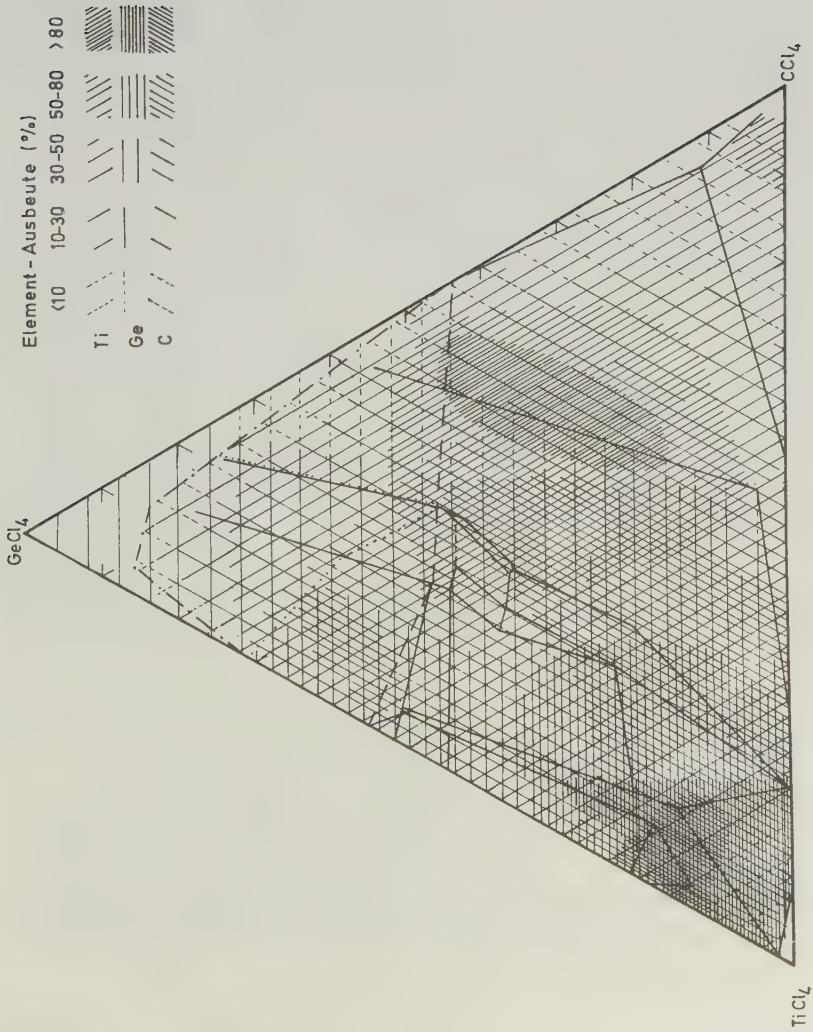


Abb. 31 c: Stufendiagramm der prozentualen Element-Ausbeuten; $T_s = 1268^\circ\text{C}$.

Detaillierter ist die Abhängigkeit der Ausbeuten von den jeweils abgeschiedenen Phasen in Abb. 32 a und b anhand des Verlaufes der prozentualen und absoluten Ausbeuten im Verlauf der Konzentrationsgeraden (b) dargestellt. So beginnt die Titanausbeute mit 15% im Bereich der binären Titangermanide und der NOWOTNY-Phase, macht dann eine deutliche Stufe zu 40-50% im Bereich der Komplexkarbide und steigt schließlich mit zunehmendem Phasenanteil von TiC zu dem maximalen Ausbeutewert von 70%, was bei dem apparativ bedingten Umsatzfaktor $\beta \sim 0,7$ für $T_s = 1160^\circ\text{C}$ der Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichts entspricht. Auf diesem Niveau verweilt die Titanausbeute um erst bei sehr kleinem $X_{\text{Ti(g)}}$ -möglicherweise bedingt durch eine Störung des Wachstums der TiC-Kristallite durch die einsetzende Abscheidung von Spuren von freiem Kohlenstoff-abzusinken, was auch an der Morphologie der Abscheidungen in diesem Bereich zu erkennen ist (Abb. 13 i). Die Germaniumausbeute ist anfangs mit 20% annähernd konstant, sinkt jedoch bereits in der Mitte mit abnehmendem Phasenanteil von Ti_3GeC_2 (T_1) auf Null ab, da in diesem Bereich des Abscheidungsdiagrammes die Abscheidung von Germanium nur in Form des Komplexkarbides erfolgen kann. Aus der Darstellung der Abscheidungsraten erkennt man besonders deutlich, daß die Kohlenstoffausbeute eindeutig an die Abscheidung von Titankarbid gebunden ist und kein freier Kohlenstoff abgeschieden wird. Sie ist nur etwa halb so groß wie im System Ti-Si-C, da dort zusätzlich Kohlenstoff in Form der gleichzeitig erfolgenden Abscheidung von SiC verbraucht wird. Auch hier geben diese Diagramme keinen Hinweis auf einen einheitlichen Wachstumsmechanismus.

Die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der prozentualen Elementausbeuten in Form eines ARRHENIUS-Diagrammes (Abb. 33a) zeigt ebenso wie beim System Ti-Si-C, daß auch hier die Elementausbeuten unterschiedliche Temperaturabhängigkeit zeigen und jeweils grob in drei Gruppen eingeteilt werden können. Diese Gruppen sind in Abb. 33b schematisch zusammen mit der Temperaturabhängigkeit der theoretischen Ausbeuten aus Tab. II dargestellt und aus Tabelle VIII ist ersichtlich, daß diesen Gruppen be-

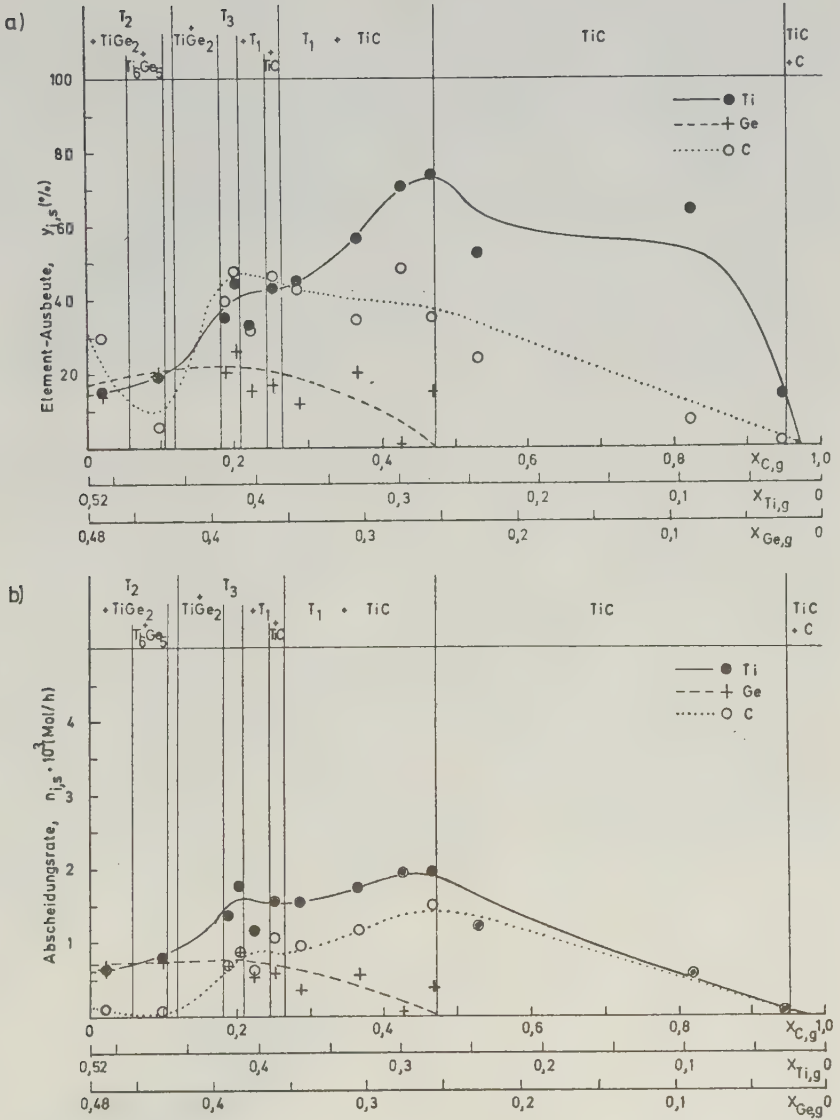


Abb. 32: Ausbeuten der Elemente Titan, Germanium und Kohlenstoff auf der Konzentrationsgeraden (b); $T_S = 1160^\circ\text{C}$; $m_{\text{Ti/Ge}} = 1,08$

a) Prozentwerte b) Abscheidungsraten

gestimmte Abscheidungsprodukte zugeordnet werden können. Die gefundenen niedrigen scheinbaren "Aktivierungsenergien" bei Abscheidungen mit der NOWOTNY-Phase sind in Übereinstimmung mit dem System Ti-Si-C mit Sicherheit keine Aktivierungsenergien und ein Beweis dafür, daß das thermodynamische Gleichgewicht in diesem strömenden System gemäß dem Quasi-Gleichgewichtsmodell von SEDGWICK annähernd erreicht wird. Die niedrigen Ausbeuten an Titan bei gleichzeitigen Höchstwerten für Germanium und Kohlenstoff beruhen darauf, daß die Abscheidung von reinem Titan nicht möglich ist und die Abscheidung in Form von $Ti_5Ge_3C_x$ durch das Germanium-Angebot begrenzt ist.

Die Gruppen mittlerer "Aktivierungsenergien" lassen sich nicht eindeutig klassifizieren. Beim Germanium ist das häufig beobachtete Absinken der Ausbeuten bei $1268^{\circ}C$ im Einklang mit der ebenfalls sinkenden Tendenz der theoretischen Ausbeuten. Auch der Verlauf der Titanausbeuten ist im mittleren Bereich ähnlich dem für TiC berechneten.

Nur bei starken Temperaturabhängigkeiten handelt es sich vermutlich um echte Aktivierungsenergien. Der Verlauf der Kohlenstoffausbeuten läßt für fast alle Abscheidungen (Gruppe II und III in Tab. VIII) die Annahme einer echten Aktivierungsenergie zu, was im Einklang mit der beobachteten fast totalen Blockierung der Abscheidung von reinem Kohlenstoff ist.

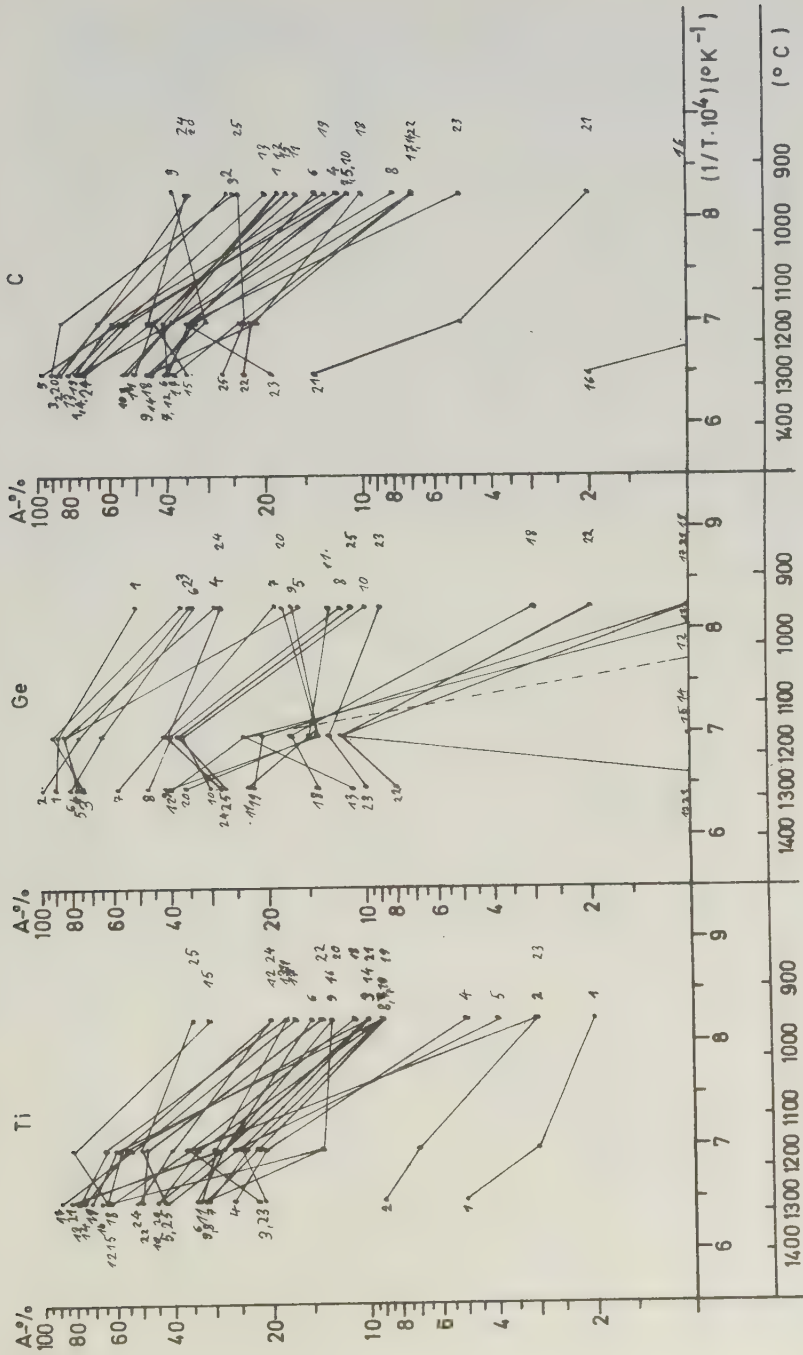


Abb. 33 a) ARRHENIUS-Diagramm der prozentualen Elementausbeuten (Einzelwerte; Geraden mit gleicher Nummer gehören zu einem Versuch)

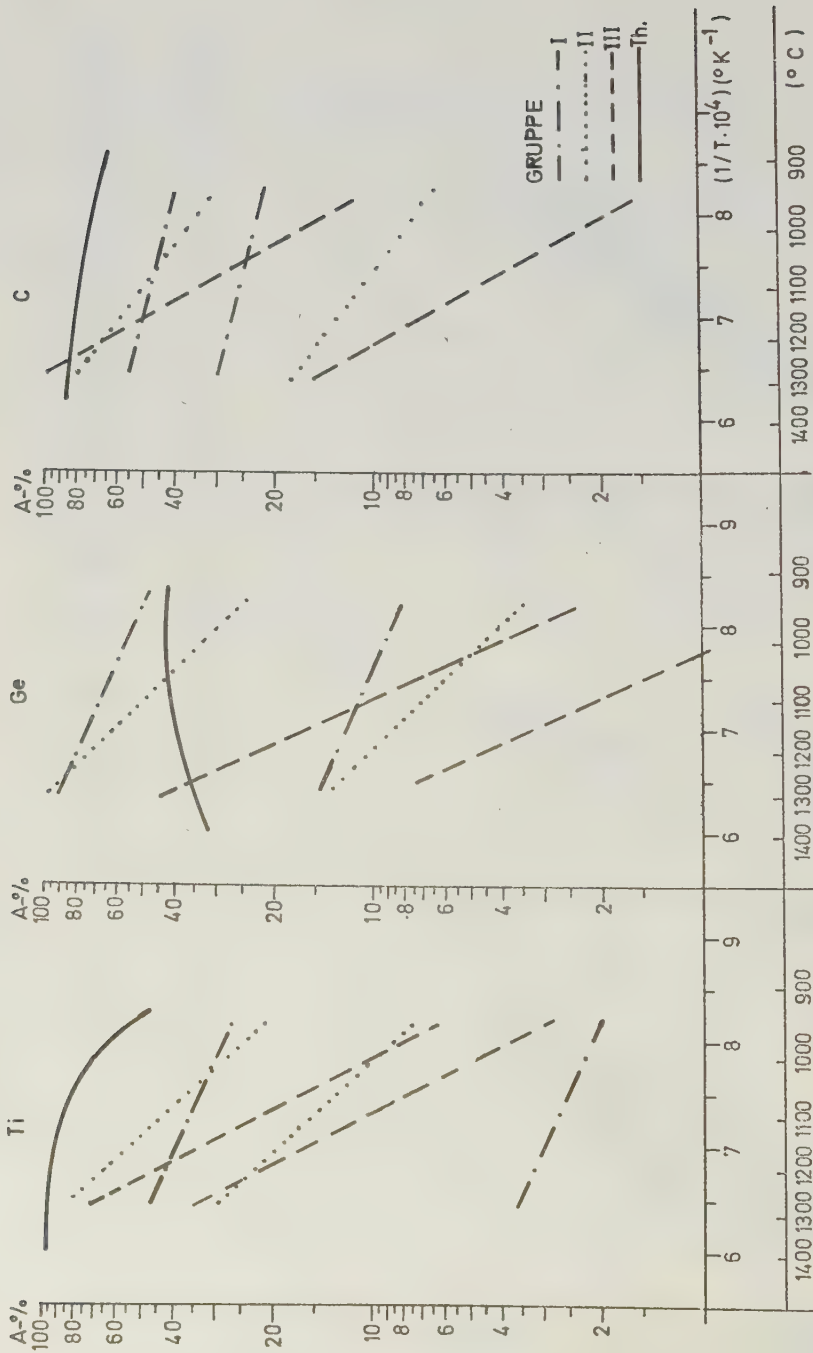


Abb. 33 b: ARRHENIUS-Diagramm der ~~p~~zentualen Elementausbeuten: Gruppen scheinbarer Aktivierungsenergien aus (a) im Vergleich mit Verlauf der theoretischen Ausbeuten (Tab. II)

Tabelle VIII: Gruppen gleicher "Aktivierungsenergien" im System: Ti-Ge-C

Element	abgesch. Phasen	Nr. aus Abb. 33a	"Aktivierungsenergien" 944-1160 1160-1269°C (kcal/mol)	Gruppe Abb. 33b	gesch. Mittelw.
Titan	$T_2 + (Ti_6Ge_5, *$	1-3, 6, 7	7-13	8-10	
	$TiGe_2TiC) (<10\%)$	(9), 13			
	$(Ge+TiGe_2)_1 +$	24, 25	6-11	2-11	I ~ 8
	(T_1, T_3, TiC, T_1')				
	$TiC + (T_1, T_3)$	12-15, 17	15-21	4-20	
	$T_1 + T_3, T_2 + T_3$	7, 8, 10	15-20	10-15	II ~ 15
	$Ge_1 + T_1, T_3$	18, 20	10-20	20-22	
Germanium	$T_2 + T_3 + TiC$	4, 5, 19	23-30	7-19	III ~ 25
	gleiche Teile				
	$Ge_1 + TiC$	21, 23	17, 40	25, 45	
	$T_2 + (TiGe_2, Ti_6Ge_5,$	1-3, 6, 9	7-12	1-11	
	$TiC) (<10\%)$				I ~ 8
Kohlenstoff	$Ge_1 + (T_1, T_3, TiC, T_1')$	23, 24	4-6	-(10-15) ⁺	
	$T_2 + T_3 + (T_1) + TiC$	4, 5, 7, 10(8)	12-20	6-12	
	$(Ge+TiGe_2)_1 +$	18, 25	20-27	-(13-7)	II ~ 17
	(T_1, T_3, TiC, T_1')				
	$Ge_1 + TiC$	21, 22	27-50	stark schwankend 20-(-30) ⁺	III ~ 30
Kohlenstoff	$TiC + (T_1, T_3)$	12-15	60-71		
	$(Ge+TiGe_2)_1 +$	24, 25	1-4	6-7	I 3
	(T_1, T_3, T_1', TiC)				
	$T_2 + (Ti_6Ge_5, TiGe_2,$	1-3, 6, 8	10-20	8-13	
	$TiC) (<10\%)$	(9), 20			
	$TiC + (T_1, T_3, T_2)$	11-17, 19	13-24	10-16	II 12
	$T_2 + T_3, T_1 + T_3$	7, 10	18, 20	4, 14	
Kohlenstoff	$T_2 + T_3 + TiC$	5, 4	23, 25	12, 36	
	gleiche Teile				III 20
	$Ge_1 (TiC, T_3, T_2)$	18, 21 23, (22)	12-20	15-45	

⁺) Das starke Absinken der Germaniumausbeute bei 1268°C ist wahrscheinlich thermodynamisch bedingt. (Tab. II und Abb. 33b)

* + bedeutet "und" Beispiel: $T_2 + (Ti_6Ge_5, TiGe_2)$ bedeutet
, bedeutet "oder" T_2 und Ti_6Ge_5 oder T_2 und $TiGe_2$

3.3. Gemeinsame Eigenschaften der beiden Systeme

Im Folgenden werden bestimmte Abscheidungsformen die in beiden Systemen auftreten gemeinsam abgehandelt.

3.3.1. Lamellare Abscheidung

Die termären Phasen der jeweiligen Systeme zeigen die Eigenschaft, daß sie untereinander und mit fast allen ihren binären Gleichgewichtsphasen kohärent oder semikohärent lamellar verwachsen abgeschieden werden.

Im System Ti-Si-C wurden in folgenden Phasenfeldern lamellare Abscheidungen (unterstrichen) beobachtet:

<u>Ti₃SiC₂ - TiC</u>	Abb. 34,36	<u>Ti₃SiC₂ -TiC-β-SiC</u>	Abb. 13f
<u>Ti₃SiC₂ - TiSi₂</u>	Abb. 13c	<u>Ti₃SiC₂ -TiSi₂-β-SiC</u>	Abb. 37
<u>Ti₅Si₃C_x - TiSi₂</u>	Abb. 13b	<u>Ti₃SiC₂ -TiC-Ti₅Si₃C_x</u>	
<u>Ti₅Si₃C_x - TiSi (h)</u>	Abb. 37a	<u>Ti₃SiC₂ -TiSi₂-Ti₅Si₃C_x</u>	Abb. 37

Charakteristisch für diesen Abscheidungstyp ist:

- daß lamellare Verwachsungen auch bei feinkristallinen, schichtförmigen Abscheidungsprodukten beobachtet werden.
- daß β-SiC stets polykristallin und unorientiert abgeschieden wird. Die Abscheidungsfront von β-SiC liegt stets hinter der Abscheidungsfront der ternären Phase Ti₃SiC₂ oder den Lamellenpaketen aus Ti₃SiC₂ + TiC (Abb. 37 d).
- daß sich die Lamellenstärken und das Verhältnis der Lamellenstärken kontinuierlich mit $x_{i(g)}$ ändern. Die Extremfälle sind bei Überschuß einer Phase ($X_{Ti_3SiC_2(s)} \gg X_{TiC(s)}$) (Abb. 34 c) und bei etwa gleichen Anteilen der beiden Phasen ($X_{Ti_3SiC_2(s)} \sim X_{TiC(s)}$) (Abb. 34 a) zu beobachten. Im ersten Fall wachsen Ti₃SiC₂ - Einkristalle mit nur einer kohärent eingelagerten TiC-Lamelle.

Im zweiten Falle sind die Lamellen der beiden Phasen extrem dünn, aber weitgehend orientiert miteinander verwachsen.

Sofern geeignete Kristalle isoliert werden konnten, wurde die Verwachsung der Phasen in diesen lamellaren Abscheidungen röntgenographisch bestimmt: +)

a) Verwachsung: Ti_3SiC_2 - TiC (Abb. 34-36)

$$[110]_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2} \parallel [110]_{\text{TiC}} \parallel \text{Wachstumsrichtung; (14 a)}$$

$$(001)_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2} \parallel (111)_{\text{TiC}} \parallel \text{Phasengrenzfläche (14 b)}$$

Diese Verwachsung ist verständlich, da in Ti_3SiC_2 die gleichen (Ti_6C) -Oktaeder auftreten wie in TiC. Welche Fläche in der Kohärenzebene zu welchem Kristallverband gehört, kann nicht entschieden werden. TiC kann an den (Ti_6C) -Oktaederdoppelschichten oder an den Si-Ebenen (001) des Ti_3SiC_2 ohne "misfit" weiterwachsen und umgekehrt (Abb. 45a).

Gelegentlich wurde eine Plattentextur beobachtet, die durch Verdrehung um die gemeinsamen Lamellenachsen erzeugt wird (semikohärente Verwachsung):

$$(001)_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2} \parallel (111)_{\text{TiC}} \quad (14 b)$$

Röntgenographisch wurden bei ausgesuchten "zweiphasigen Einkristallen" Verdrehungen von $5-8^\circ$ festgestellt (Abb. 36)

Aus elektronenmikroskopischen Beugungsaufnahmen^x und Rasteraufnahmen geht hervor, daß die Verdrehungen beliebig sein können.

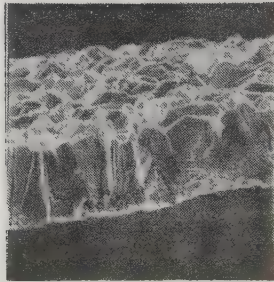
+) Diese Verwachsungen wurden teilweise bereits in der Diplomarbeit von Peter LUXENBERG⁷⁸⁾ untersucht.

x) Arbeiten von Dr. R. VESPER



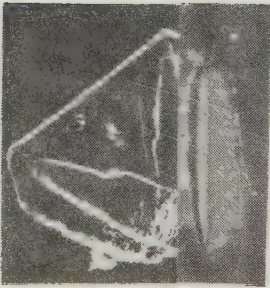
a

20 μm



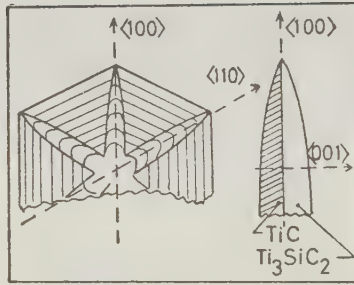
b

50 μm



c

80 μm



d

Abb. 34: Lamellare Verwachsung von Ti_3SiC_2 und TiC

- a) Ungeätzter Querschliff einer schichtförmigen Abscheidung mit deutlich erkennbaren Lamellenpaketen;

$\text{Ti}_3\text{SiC}_2:\text{TiC} \approx 1:1$; $T_s = 1268^\circ\text{C}$; $X_{\text{Ti}(g)} = 0.322$; $X_{\text{Si}(g)} = 0.310$;
 $X_{\text{C}(g)} = 0.367$. (x 450)

- b) Oberfläche der zweiphasigen Abscheidung $\text{Ti}_3\text{SiC}_2+\text{TiC}$, aus der die feinlamellare Verwachsung der beiden Phasen zu erkennen ist:

$\text{Ti}_3\text{SiC}_2:\text{TiC} \approx 1:1$; $T_s \approx 1268^\circ\text{C}$; $X_{\text{Ti}(g)}$ etc. wie a.). (x 200)

- c) Ti_3SiC_2 -TiC-"Einkristall"; je zur Hälfte aus Ti_3SiC_2 und TiC bestehend; kohärente Verwachsung (14); Querschliff $\langle 110 \rangle$

(rechts) von Ti_3SiC_2 ; $T_s \sim 1500^\circ\text{C}$. (x 125)

- d) Schematische Darstellung von (c); die eingezeichnete Indizierung bezieht sich auf Ti_3SiC_2 .

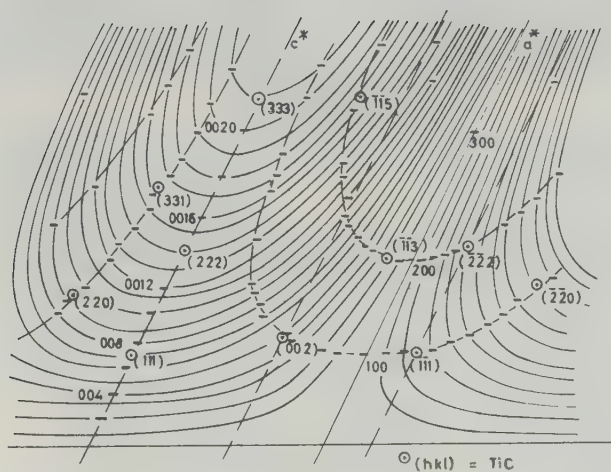


Abb. 35: WEISSENBERG-Aufnahme des $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{TiC}$ -Bikristalls von Fig. 37c; nullte Schicht; Drehachse $[100]$ von Ti_3SiC_2 ; CuK_α . Die Indizierung führt auf die kohärente Verwachsung.

$$[110]_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2} \parallel [110]_{\text{TiC}} \parallel \text{WR} \quad (14 \text{ a})$$

$$(001)_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2} \parallel (111)_{\text{TiC}} \parallel \text{PG} \quad (14 \text{ b})$$

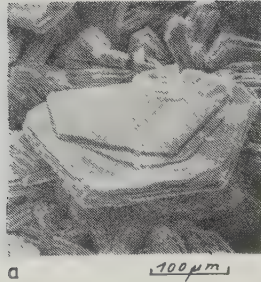


Abb. 36: Texturierte Verwachsung von Ti_3SiC_2 und TiC .

- a) Ti_3SiC_2 -Platten um die $[001]$ -Achse verdreht. $T_s \approx 1379^\circ\text{C}$
Zwischen den Ti_3SiC_2 -Platten liegen dünne ($10 \mu\text{m}$), orientiert
mit Ti_3SiC_2 verwachsene TiC -Platten; s.a. Abb. 13 f,g;
 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2:\text{TiC} \approx 1:0,05$
- b) WEISSENBERG-Aufnahme eines Lamellenpaketes von (a)
Die Verbreiterung der Reflexe ist durch eine Verdrehung der
Platten um $5-8^\circ$ verursacht.

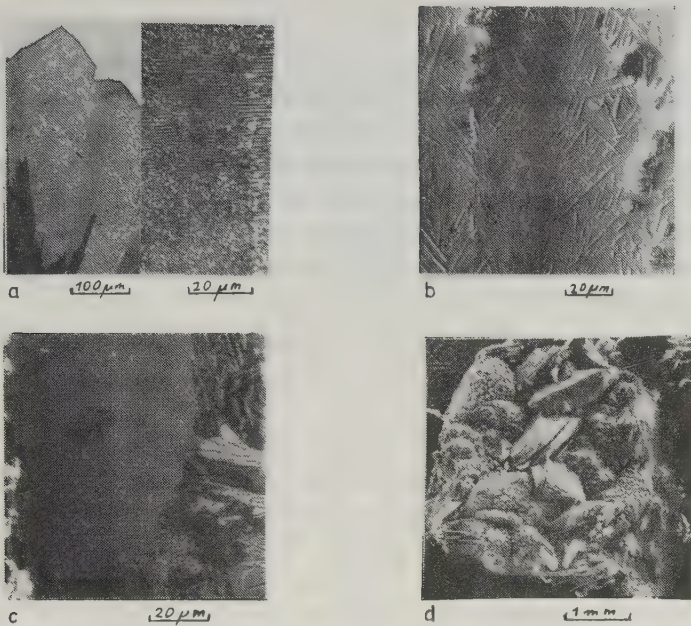


Abb. 37: Beispiele zur lamellaren Abscheidung von Ti_3SiC_2 o.

$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_X$ mit binären Gleichgewichtsphasen.

- a) links: Lamellare Abscheidung von $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_X + \text{TiSi}$ (h);
zweiphasiger Dendrit mit diskreten Lamellen bis zur Abscheidungsfront; $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_X:\text{TiSi} \approx 1:1$; $T_s \approx 1268^\circ\text{C}$; $X_{\text{Ti}(g)} = 0.595$;
 $X_{\text{Si}(g)} = 0.382$; $X_{\text{C}(g)} = 0.023$.
rechts: Vergrößerter Ausschnitt (X 630) von (a).
- b) Abscheidung von lamellarem Ti_3SiC_2 in TiSi_2 -Matrix;
s.a. Abb. 34c; $\beta\text{-SiC}$ ist unorientiert verteilt in TiSi_2 abgeschieden; $\text{TiSi}_2:\text{Ti}_3\text{SiC}_2:\text{SiC} \approx 1:0,4:0,1$; $T_s \approx 1268^\circ\text{C}$;
 $X_{\text{Ti}(g)} = 0.224$; $X_{\text{Si}(g)} = 0.717$; $X_{\text{C}(g)} = 0.059$ (X 450) (Interferenzphasenkontrast).
- c) $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_X$ -Dendrit, seitlich TiSi_2 mit Ti_3SiC_2 -Lamellen;
 $T_s \approx 1268^\circ\text{C}$; $X_{\text{Ti}(g)} = 0.410$; $X_{\text{Si}(g)} = 0.473$; $X_{\text{C}(g)} = 0.117$.
(X 560)
- d) Abscheidung: $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{TiC} + \beta\text{-SiC}$; Die Rasteraufnahme der Abscheidungsoberfläche zeigt deutlich die Lamellenpakete von $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{TiC}$ (s.a. Abb. 37), die dem polykristallinen $\beta\text{-SiC}$ (körnige Masse) voranwachsen;
 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2:\text{TiC} \approx 1:0,1$; $T_s \approx 1379^\circ\text{C}$.

b) Die lamellare Verwachsung $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiSi}_2$ (Abb. 13, b u. 38) An dem in Abb. 38 a gezeigten Kristalliten wurde versucht, die lamellare Verwachsung der NOWOTNY-Phase mit TiSi_2 zu bestimmen. Abb. 38 b zeigt die aus einer WEISSENBERG Aufnahme gewonnene Beziehung zwischen den reziproken Gittern beider Phasen in einer Ebene senkrecht zur Wachstumsrichtung. Leider konnte keine Beziehung für die Verwachsungsflächen an den Phasengrenzen gefunden werden.

$$\begin{array}{l} [001]_{\text{TiSi}_2} \parallel [1\bar{2}0]_{\text{T}_2} \parallel \text{Wachstumsrichtung} \\ (200)_{\text{TiSi}_2} \parallel (002)_{\text{T}_2} \end{array} \quad (15)$$

Diese Beziehung wurde jedoch nur in einen Quadranten gefunden, so daß die Vermutung nahe liegt, daß der gezeigte Kristallit mehrfach verzwillingt ist und jeder Teil eine andere Verwachsung zeigt. Eine Drehkristallaufnahme zeigt auch noch einen großen Polykristallinen Anteil von $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$.

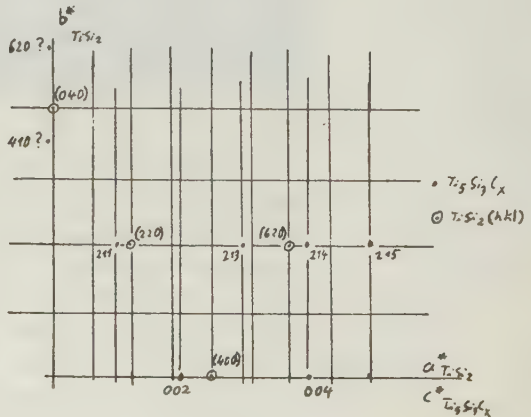


Abb. 38: Die Verwachsung $\text{TiSi}_2 - \text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$

- a) Schliffbild eines zweiphasigen Kristalliten
- b) reziprokes Gitter aus einer WEISSENBERG-Aufnahme von Kristall (a) (Drehachse senkrecht in der Papierebene)

Im System Ti-Ge-C wurden wegen der Existenz zweier Komplexkarbi-
 bide noch mannigfaltigere lamellare Verwachsungen beobachtet:

$\text{Ti}_3\text{GeC}_2\text{-TiC}$	Abb. 39	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x\text{-TiGe}_2$	Abb. 38 a
$\text{Ti}_2\text{GeC-TiC}$	Abb. 40	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x\text{-Ti}_6\text{Ge}_5$	Abb. 40
$\text{Ti}_3\text{GeC}_2\text{-Ti}_2\text{GeC}$	Abb. 40	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x\text{-Ti}_2\text{GeC-}$	
TiC		$(\text{Ge+TiGe}_2)_1$	Abb. 29, 30
$\text{Ti}_3\text{GeC}_2\text{-Ti}_2\text{GeC}$	Abb. 40	$\text{Ti}_3\text{GeC}_2\text{-TiC-Ge}_1$	Abb. 29

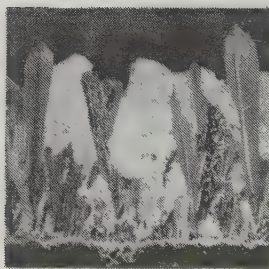
Die in Analogie zum System Ti-Si-C zu erwartende Verwachsung
 Ti_2GeC mit TiGe_2 konnte jedoch nicht gefunden werden, da dieses
 Phasenfeld an der Grenze zum "liquidus"-Bereich liegt und wegen
 der starken Reaktion mit dem Graphit- aber auch Tantal-Substrat
 meist nur geringe Reste des primären Abscheidungsproduktes iso-
 liert werden konnten.

Leider war es nicht möglich, geeignete Kristallite aus den Ab-
 scheidungen heraus zu präparieren, an denen die Verwachsungen
 hätten bestimmt werden können, jedoch dürften sie denen im Sy-
 stem Ti-Si-C bestimmten Verwachsungen sehr ähnlich sein.

3.3.2. Ausscheidung im festen Zustand

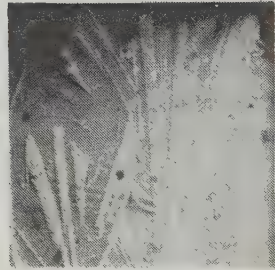
Die NOWOTNY-Phase $\text{Ti}_5\text{Si}(\text{Ge})_{3+y}\text{C}_x$ ist, wie bereits aus den Zu-
 standsdiagrammen (Abb. 1, 2) ersichtlich, eine Phase mit sehr
 großer Phasenbreite. Darüberhinaus hat es den Anschein, daß
 diese Phase beim Wachstum aus der Gasphase noch eine erheblich
 gesteigerte Phasenbreite besitzt, die nicht dem Gleichgewicht im
 festen Zustand entspricht.

So wird die NOWOTNY-Phase primär in Form von homogenen übersät-
 tigten Kristallen abgeschieden. Während der weiteren Abschei-
 dungsdauer stellt sich dann innerhalb der Kristallite das Gleich-
 gewicht dadurch ein, daß je nach Art der Übersättigung die be-
 nachbarten Phasen in diesen Kristalliten vorwiegend als Lamellen
 mit speziellen kristallographischen Orientierungen ausgeschieden
 werden.



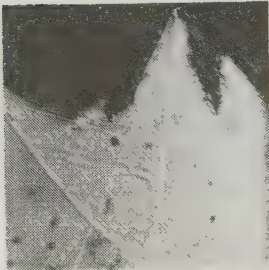
a

100 μm



b

25 μm



c

25 μm



d

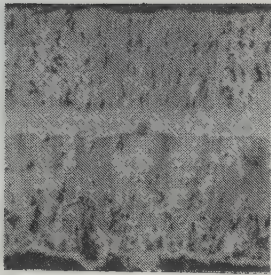
100 μm

Abb. 39: Schliffbilder von lamellaren Abscheidungen von Ti_3GeC_2 und TiC ;

a-d: unterschiedliche Zusammensetzung des Abscheidungsproduktes eines Versuches je nach Lage auf dem Substrat; $x_{Ti(g)} = 0.612$, $x_{Ge(g)} = 0.098$, $x_{C(g)} = 0.29$; $T_S = 1268^\circ C$

- a) Kuppe: Große Ti_3GeC_2 -Kristallite mit einzelnen TiC -Lamellen (hell); dazwischen gelegentlich feinlamellar $Ti_3GeC_2 + TiC$ (1:1)
- b) Kante: zunehmender Anteil an TiC (grau)
- c) Seite: nurmehr wenig Ti_3SiC_2 -Lamellen in polykristalline TiC -Schicht eingebettet
- d) Abscheidung bei $1160^\circ C$; wesentlich feinere Lamellen; Lamellenpakete ineinander verschachtelt; $\sim 70\% Ti_3SiC_2$

$x_{Ti(g)} = 0.295$, $x_{Ge(g)} = 0.368$, $x_{C(g)} = 0.336$



a) 20 μm



b) 100 μm



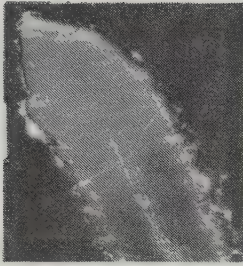
c) 50 μm



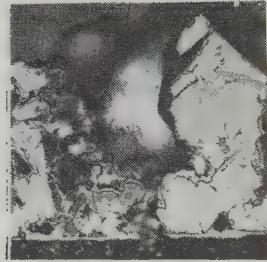
d) 75 μm

Abb. 40: Lamellare Abscheidungen mit den ternären Phasen

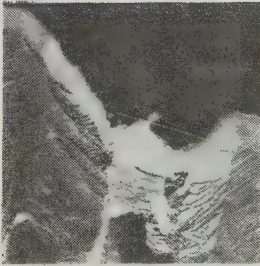
- a) Schicht aus $Ti_2GeC + TiC$; nicht dicht;
TiC-Zwischenschicht vermutlich durch Temperaturschwankungen verursacht; $T_S = 944^\circ C$; $X_{Ti(g)} = 0.362$, $X_{Si(g)} = 0.349$, $X_{C(g)} = 0.283$.
- b) dreiphasige lamellare Abscheidung aus $Ti_3GeC_2 + TiC$ und $Ti_2GeC + TiC$ (sehr kontrastreich); $X_{Ti(g)} = 0.322$; $X_{Ge(g)} = 0.310$; $X_{C(g)} = 0.367$; $T_S = 1160^\circ C$.
- c) Zweiphasige Abscheidung: Ti_2GeC mit wenig Ti_3GeC_2 -Lamellen;
 $T_S = 1160^\circ C$; $X_{Ti(g)} = 0.345$; $X_{Ge(g)} = 0.408$; $X_{C(g)} = 0.247$;
zur Kohle hin durch peritektische Reaktion mit dem Graphitsubstrat Bildung von Ti_3GeC_2 und geringen Mengen flüssigen Germaniums, das die Umwandlungsgeschwindigkeit erheblich steigert.
- d) Zweiphasige Abscheidung von $Ti_5Ge_3C_x$ und Ti_6Ge_5 ; zur Kohle hin durch Aufkohlung in $Ti_5Ge_3C_x$ und Ti_2GeC umgewandelt; $T_S = 1160^\circ C$;
 $X_{Ti(g)} = 0.554$; $X_{Ge(g)} = 0.388$; $X_{C(g)} = 0.058$.



a 50 μm



b 100 μm



c 30 μm



d 20 μm

Abb. 41: Ausscheidung im festen Zustand aus $Ti_5Si_3C_x$ während der Abscheidungszeit.

- a) Querschliff $\perp$ $\langle 100 \rangle$ durch einen $Ti_5Si_3C_x$ -Einkristall.
Im unteren Teil des Kristalls orientierte Ausscheidung von Ti_3SiC_2 ;
 $T_s \simeq 1500^\circ C$; $x_{Ti(g)} = 0.476$; $x_{Si(g)} = 0.266$; $x_{C(g)} = 0.378$.
- b) Querschliff durch einen $Ti_5Si_3C_x$ -Kristalliten, der seitlich mit TiC beschichtet ist und im Inneren orientierte TiC-Ausscheidungen zeigt.
 $T_s \simeq 1379^\circ C$; $x_{Ti(g)} = 0.696$; $x_{Si(g)} = 0.191$; $x_{C(g)} = 0.113$.
- c) Querschliff von $Ti_5-Si_3C_x$ -Kristalliten, die im Inneren Ausscheidungen von Ti_5Si_4 (h+r) zeigen; die äußere helle $Ti_5Si_3C_x$ -Ab-scheidung zeigt noch keine Ausscheidungen; $T_s \simeq 1268^\circ C$;
 $x_{Ti(g)} = 0.775$; $x_{Si(g)} = 0.213$; $x_{C(g)} = 0.012$.
- d) Polykristalline Ausscheidung von $Ti_5Si_3C_x$; eingebettet in TiC, mit gerichteten Ausscheidungen von Ti_3SiC_2 im $Ti_5Si_3C_x$; $T_s = 1379^\circ$;
 $x_{Ti(g)} = 0.645$; $x_{Si(g)} = 0.116$; $x_{C(g)} = 0.239$.

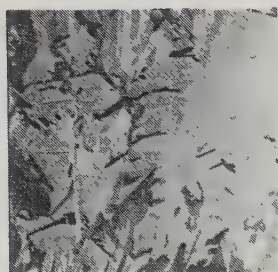
Dieses Verhalten ist in den folgenden Phasenfeldern deutlich zu beobachten:

$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{Ti}_3\text{SiC}_2$	Abb. 41 a, 43
$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiC}$	Abb. 41 b
$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{Ti}_5\text{Si}_4$ (h o. r.)	Abb. 41 c
$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{TiC}$	Abb. 41 d
$\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x + \text{Ti}_2\text{GeC}$	Abb. 42 a, 27 c
$\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x + \text{Ti}_2\text{GeC} + \text{TiC}$	Abb. 42 b
$\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x + \text{Ti}_2\text{GeC} + \text{Ti}_3\text{GeC}_2$	Abb. 42 c
$(\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x + \text{Ti}_2\text{GeC}) + (\text{Ti}_3\text{GeC}_2 + \text{TiC})$	Abb. 42 d, e
$\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x + \text{TiC}$	Abb. 42 f

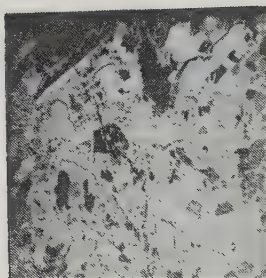
Wie bereits unter 3.2.2. besprochen wurde, treten im System Ti-Ge-C vom thermodynamischen Gleichgewicht her unzulässige vierphasige Abscheidungen auf (Abb. 42 d,e), die vermutlich darauf beruhen, daß zunächst eine metastabile dreiphasige Schicht aus $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x + \text{Ti}_3\text{GeC}_2 + \text{TiC}$ abgeschieden wird, wobei die $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ -Kristallite meist größer sind und dem restlichen Phasengemisch etwa vorauswachsen (s.a. Abb. 44). Da $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ aber nicht mit Ti_3GeC_2 im Gleichgewicht steht, bildet sich durch Reaktionsdiffusion ein Hof aus Ti_2GeC um die NOWOTNY-Phase und zusätzlich Ausscheidungen aus Ti_2GeC in den Kristalliten, bis deren Zusammensetzung den Gleichgewichtsbedingungen im festen Zustand entspricht.

Interessant ist, daß in beiden Systemen die meist sehr großen Kristallite der NOWOTNY-Phase mit Ausnahme der Wachstumsflächen oft von polykristallinem TiC umhüllt sind (Abb. 41 b u. 42 f). Dieses Phänomen wird im Zusammenhang unter 3.3.3 ausführlicher besprochen.

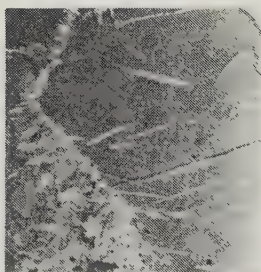
Leider konnte nur für eine dieser beobachteten vorwiegend orientierten Ausscheidungen ein geeigneter Kristallit gefunden werden, an dem röntgenographisch die Orientierung bestimmt werden konnte. Abb. 41 a zeigt diesen $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ -Kristalliten mit gerichteten Ausscheidungen von Ti_3SiC_2 , an dem anhand von Drehkristallaufnahmen die folgende kohärente Verwachsung gefunden wurde.



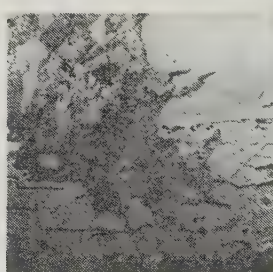
a 20 μm



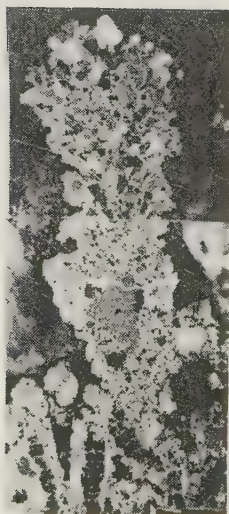
b 40 μm



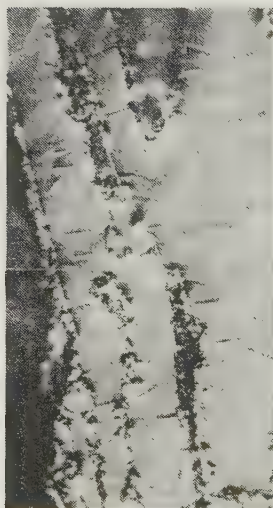
c 15 μm



d 15 μm



e 100 μm



f 25 μm

Abb. 42: Gerichtete Ausscheidungen in der NOWOTNY-Phase: $Ti_5Ge_3C_x$ und die dort auftretenden Phasengleichgewichte; Legende s.n. Seite.

Legende zu Abb. 42:

- a) Große Kristallite aus $Ti_5Ge_3C_x$ mit Ti_2GeC als Abscheidung zwischen und als gerichtete Ausscheidung in den Kristalliten; $T_S = 1268^{\circ}C$;
 $X_{Ti(g)} = 0.536$; $X_{Ge(g)} = 0.292$; $X_{C(g)} = 0.172$.
- b) $Ti_5Ge_3C_x$ -Kristallite, von TiC umhüllt; eingebettet in feinkristallines Gemisch von $Ti_2GeC+TiC$; zur Kohle hin Ausscheidung von TiC -Lamellen im $Ti_5Ge_3C_x$; $T_S = 944^{\circ}C$; $X_{Ti(g)} = 0.656$, $X_{Ge(g)} = 0.158$, $X_{C(g)} = 0.186$.
- c) gleiche Gasphasenzusammensetzung wie b, $T_S = 1160^{\circ}C$; große Kristallite aus $Ti_5Ge_3C_x$ mit gerichteten Ausscheidungen und peritektoiden Höfen aus Ti_2GeC , dazwischen $Ti_2GeC+Ti_3GeC_2$.
- d) gleiche Gasphasenzusammensetzung wie b,c, $T_S = 1268^{\circ}C$; ebenfalls große $Ti_5Ge_3C_x$ -Kristallite mit Ausscheidungen und Höfen aus Ti_2GeC , jedoch dazwischen polykristallin $Ti_3GeC_2 + TiC$; wahrscheinlich wurde zunächst eine metastabile Abscheidung der Zusammensetzung: $Ti_5Ge_3C_x + Ti_3GeC_2 + TiC$ gebildet, wie sie noch in (e) oben zu erkennen ist; während der Abscheidungszeit stellt sich dann das Gleichgewicht durch Bildung der Ausscheidungen und der Höfe ein (s.(e) unten).
- e) Komplette dendritische Abscheidung zu (d)
- f) Dendritische Abscheidung aus $Ti_5Ge_3C_x$ -Kristalliten mit zur Kohle hin zunehmenden TiC -Ausscheidungen; seitlich sind die Kristallite mit TiC umhüllt, zur Kohle hin auch mit $TiC+Ti_3GeC_2$; $T_S=1160^{\circ}C$, $X_{Ti(g)} = 0.792$,
 $X_{Ge(g)} = 0.095$, $X_{C(g)} = 0.113$

$[001]_{\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x}$	$[100]_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2}$	Wachstumsrichtung	(16 a)
$(101)_{\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x}$	$(001)_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2}$	Phasengrenzfläche	(16 b)

Eine Aufkohlung durch die Graphitsubstrate, die zu einer Ausscheidung von Ti_3SiC_2 führen könnte, wurde durch die Verwendung von Tantalsubstraten ausgeschlossen. Die Ausscheidung von $\text{Ti}_5\text{SiC}_2\text{C}_x$ -Kristalle von Substrat abgelöst im Vakuum (10^{-4} Torr) oder unter Schutzgas bei 1100°C getempert werden.

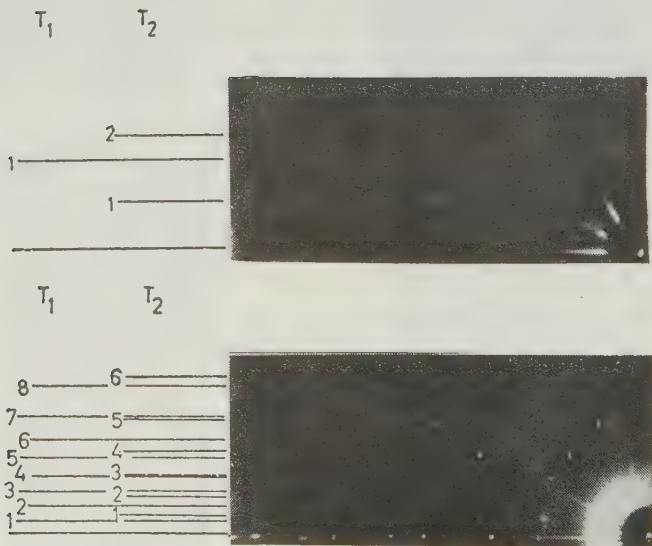


Abb. 43: Drehkristallaufnahme eines $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ -Einkristalls (41 a) mit orientierten Ausscheidungen von Ti_3SiC_2 . $\text{CuK}\alpha$;
oben: Drehachse $[001]_{\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x}$ $[100]_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2}$
unten: Drehachse $[210]_{\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x}$ $[001]_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2}$
Kameradurchmesser = 57,3 mm

3.3.3. Vorauswachsen einer bevorzugten Phasen

Eine weitere Besonderheit der Gasphasenabscheidung der beiden ternären Systeme ist, daß die ternären Phasen bei mehrphasigen Abscheidungen unter gewissen Voraussetzungen in ihrem Wachstum so favorisiert sind, daß sie, ähnlich wie die Primärkristalle, bei der Erstarrung einer übereutektischen Schmelze, der allgemeinen Abscheidungsfront voraus wachsen. Abb. 44 zeigt mehrere Beispiele zu diesem Abscheidungstyp, weitere Schliff- und REM-Bilder sind bereits in den vorangegangenen Bildzusammenstellungen enthalten. In den folgenden Phasenfeldern wurde dieses Phänomen beobachtet:

vorauswachsende Phase(n) ("Primärkristalle")	Zwischen den "Primärkristallen"	Abb.:
$Ti_5Si_3C_x$	TiC TiC + Ti_3SiC_2 Ti_3SiC_2 Ti_3SiC_2 + $TiSi_2$	
Ti_3SiC_2	Ti_3SiC_2 + $TiSi_2$ Ti_3SiC_2 + $TiSi_2$ + $\beta-SiC$ $\beta-SiC$	44 a, b
Ti_3SiC_2 + $TiSi_2$ (lamel.)	$\beta-SiC$	
Ti_3SiC_2 + TiC (lamel.)	$\beta-SiC$	
$Ti_5Ge_3C_x$	TiC Ti_2GeC Ti_2GeC + TiC Ti_2GeC + Ti_3GeC_2 Ti_2GeC , Ti_3GeC_2 + TiC Ti_3GeC_2 + Ti_2GeC	44 e, 42 f 42 a 42 b 44 f, 42 d, e 44 c, d
Ti_3GeC_2	Ge_1	
TiC	Ge_1	
Ti_3GeC_2 + TiC	$(Ti_3GeC_2 + Ti_2GeC)_5$ + $(TiGe_2 + Ge)_1$	29 d

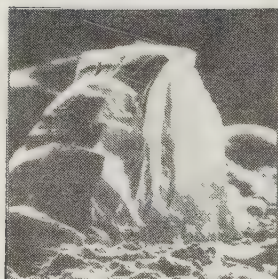
Gestützt wird die Annahme einer zweistufigen Abscheidung dadurch, daß sich rechnerisch (s.a. 2.2.3.) zeigen läßt, daß der Molenbruch der Gasphase nach Abzug der für die Primärabscheidung benötigten Anteile so verändert ist, daß der annähernd demjenigen entspricht, bei dem von vornherein nur ein Abscheidungsprodukt der Zusammensetzung der Sekundärabscheidung erhalten würde.



a 20 μ m



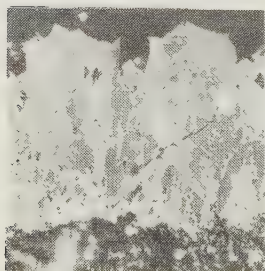
b 30 μ m



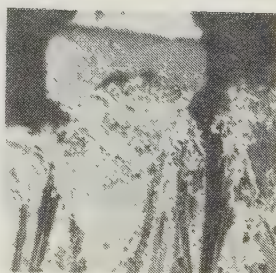
c 40 μ m



d 50 μ m



e 50 μ m



f 15 μ m

Abb. 44: Vorauswachsen einer bevorzugten Phase (s.a. n. Seite Legende).

Legende zu Abb. 44:

- a,b) System Ti-Si-C: $T_S = 1268^\circ\text{C}$; $X_{\text{Ti,g}} = 0.277$, $X_{\text{Ge,g}} = 0.534$, $X_{\text{C(g)}} = 0.189$;
 Ti_3SiC_2 -Plättchen, zwischen denen polykristallin $\text{TiSi}_2 + \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ abgeschieden ist; die Wachstumsfront der Einkristalle liegt etwa $20\ \mu\text{m}$ vor der der polykristallinen Abscheidung; a) REM-Bild; b) Schliff
- c,d) System Ti-Ge-C: $T_S = 1268^\circ\text{C}$; $X_{\text{Ti(g)}} = 0.354$; $X_{\text{Ge(g)}} = 0.438$; $X_{\text{C(g)}} = 0.208$
 Ti_3GeC_2 -Platten wachsen der polykristallinen Abscheidung von $\text{Ti}_2\text{GeC} + \text{Ti}_3\text{GeC}_2$ voraus; a) REM-Bild; b) Schliffbild.
- e) Schicht aus $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_X$ -Kristalliten, die seitlich mit TiC-umhüllt sind;
 $T_S = 944^\circ\text{C}$; $X_{\text{Ti(g)}} = 0.895$, $X_{\text{Si(g)}} = 0.048$, $X_{\text{C(g)}} = 0.057$.
- f) $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_X$ -Kristallit auf der Oberfläche einer vierphasigen Schicht aus $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_X$ von Ti_2GeC umhüllt und lamellar abgeschiedenem $\text{Ti}_3\text{GeC}_2 + \text{TiC}$; die Ti_2GeC -Umhüllung der zunächst frei abgeschiedenen $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}$ -Kristallite bildet sich erst durch Reaktion mit dem mit einer tieferliegenden Wachstumsfront abgeschiedenen $\text{Ti}_3\text{GeC}_2 + \text{TiC}$, das nicht mit $\text{Ti}_5\text{Ge}_3\text{C}_X$ im Gleichgewicht steht; $T_S = 1160^\circ\text{C}$; $X_{\text{Ti(g)}} = 0.684$, $X_{\text{Ge,g}} = 0.094$, $X_{\text{C(g)}} = 0.222$.

Dies sei am Beispiel der Abscheidung von Ti_3SiC_2 -Primärkristallen mit Sekundärabscheidung von $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{TiSi}_2$ (Abb. 44 a,b) näher erläutert.

Der Molenbruch der eingesetzten Gasphase ist:

$$X_{\text{Ti}(g)}^{\text{O}} = 0.277; X_{\text{Si}(g)}^{\text{O}} = 0.534; X_{\text{C}(g)}^{\text{O}} = 0.189$$

Berechnet man nun gemäß 2.2.3. nach Gleichung (12) unter Annahme eines stationären Gleichgewichtes den hypothetischen Molenbruch nach Abscheidung ca. 70% der Ti_3SiC_2 - Primärkristalle (T_1) so erhält man mit:

$$X_{\text{Ti}(g)}^{\text{T}} = 0.149; X_{\text{Si}(g)}^{\text{T}} = 0.745; X_{\text{C}(g)}^{\text{T}} = 0.106$$

einen Molenbruch, der, wie aus dem Abscheidungsdiagramm für 1268°C (Abb. 11) zu erkennen ist, einem Abscheidungsprodukt aus $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{TiSi}_2$ ohne Primärkristalle entspricht.

3.3.4. NOWOTNY-Phasen $\text{Ti}_5\text{Si}_{3+y}\text{C}_x$ und $\text{Ti}_5\text{Ge}_{3+y}\text{C}_x$

Die NOWOTNY-Phase ist in beiden Systemen neben TiC_{1-x} die einzige Phase mit einer großen Phasenbreite. Wie unter 3.3.2. beschrieben, ist diese Phasenbreite im Augenblick des Wachsens, solange die Kristallite nur mit der Abscheidungs-Gasphase im Gleichgewicht stehen, sogar noch wesentlich größer als es dem Gleichgewicht im festen Zustand entspricht und es kommt aus diesem Grunde zu den beschriebenen gerichteten Ausscheidungen der benachbarten Gleichgewichtsphasen. Welche Phase jeweils ausgeschieden wird, ist von der Art der Übersättigung abhängig und diese ist wiederum proportional dem Molenbruch der Elemente in der Gasphase; es besteht jedoch kein linearer Zusammenhang.

In beiden Systemen wurde an unterschiedlichen Proben, sowohl aus verschiedenen Bereichen des Phasenfeldes der einphasigen Abscheidung als auch aus den benachbarten zwei- und dreiphasigen Phasenfeldern (s.a. Abb. 10-12 u. 22-24), die Zusammensetzung mit der Mikrosonde bestimmt und zusätzlich aus GUINIER-Pulverdiagrammen die Gitterkonstanten.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle IX zusammengestellt.

Tabelle IX: Phasenbreiten und Gitterkonstanten der

NOWOTNY-Phasen- $\text{Ti}_5(\text{Si},\text{Ge})_{3+y}\text{C}_x$

V.Nr.	Gasphasenzusammensetzung ($X_{i,g}$)			Zusammensetzung der NOWOTNY-Ph.			Gitterparameter			Gleichgewichtsphasen
o-	Ti	(Si,Ge)	C	Ti	(Si,Ge)	C	a_o	c_o	c/a	
a) System Ti-Si-C										
222	.930	.070	---	.625	.375	---	7.458	5.150	.690	---

804	.595	.381	.023	.56	.37	.07	7.425	5.140	.692	Ti ₅ Si ₄
839	.330	.633	.038	.54	.37	.09	7.456	5.118	.686	TiSi ₂
806	.535	.343	.122	.55	.33	.12	7.444	5.155	.692	Ti ₃ SiC ₂
855	.643	.224	.133	.56	.32	.12	7.415	5.179	.698	Ti ₃ SiC ₂ +TiC
812	.826	.080	.084	.57	.33	.10	7.450	5.172	.694	TiC
802	.582	.374	.044	.56	.34	.09	7.446	5.160	.693	---
b) System Ti-Ge-C										
384	.940	.060	---	.63	.37 ^{+) (Ta)}		7.530	5.218	.693	---
366	.840	.160	---	.60	.40 ^{+) (Ta)}		7.652	5.302	.693	---
380	.806	.194	---	.61	.39	----	7.626	5.289	.694	Ti ₆ Ge ₅

1262	.799	.144	.057	.55	.32	.13	7.550	5.267	.697	---
1274	.536	.292	.173	.57	.34	.09	7.547	5.262	.697	Ti ₂ GeC
1304	.684	.094	.272	.55	.32	.13	7.554	5.268	.697	T ₃ +T ₁ /TiC
1323	.895	.048	.057	.57	.34	.09	7.555	5.267	.697	TiC

^{+) = geschätzte Werte}

3.4. Ergebnisse der Sonderversuche und -untersuchungen

3.3.1. Eigenschaften der ternären Phase Ti_3SiC_2

Wegen seines plastischen Verhaltens wurde das Komplexkarbid Ti_3SiC_2 intensiver als die übrigen Phasen untersucht und die in Tabelle XI zusammengestellten Eigenschaften bestimmt. Die Herstellung der dafür notwendigen Proben erfolgte auf verschiedenen Wegen.

Durch Abscheidung im Phasenfeld von Ti_3SiC_2 (s. Abb. 10-12) erhält man (z.B. bei $X_{\text{Ti(g)}} = 0.460$; $X_{\text{Si(g)}} = 0.295$; $X_{\text{C(g)}} = 0.245$) unterhalb 1400°C polykristalline Schichten aus einphasigem Ti_3SiC_2 mit vorwiegend kolumnarem Wachstum (Abb. 13 c, 14 a); oberhalb 1400°C wachsen isoliert stehende Einkristalle, vorwiegend in Form hexagonaler Platten (Abb. 14 b, 45 b). Da jedoch das Phasenfeld in bezug auf die Kohlenstoffvariation relativ schmal ist und geringe Schwankungen der Versuchsparameter zu mehrphasigen Abscheidungen, insbesondere zu TiC-Einlagerungen, führen können, ist es sicherer, polykristallines Ti_3SiC_2 auf folgendem Wege darzustellen:

Das Phasengemisch Ti_3SiC_2 - TiSi_2 wird bei 1268 - 1379°C als dichte polykristalline Schicht mit ca. 50 Vol% TiSi_2 abgeschieden.

Das TiSi_2 wird zuerst mit verdünnter und schließlich mit konzentrierter Flussäure weggelöst, das verbleibende Ti_3SiC_2 in destilliertem Wasser ausgekocht und im Vakuum bei 120°C getrocknet. Man erhält chemisch reines (99,99%), einphasiges Ti_3SiC_2 als plastisches feinschuppiges Pulver, das wie Graphit aussieht.

Plastisches Verhalten zeigen auch relativ große unbehandelte Ti_3SiC_2 -Einkristalle (Abb. 14).

Diese Eigenschaft ist schwer verständlich, da das Gitter weder große Atomabstände noch gleichsinnig gebundene Atome in benachbarten Ebenen aufweist. (Tab. X, Abb. 45 a)

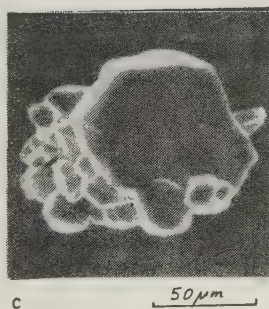
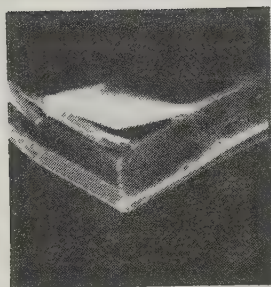
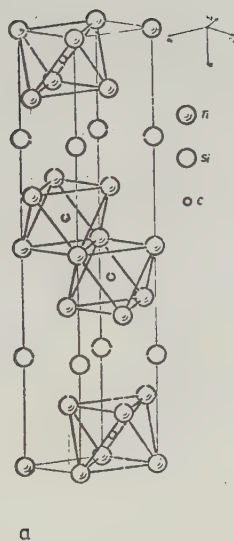


Abb. 45: Ti_3SiC_2 : Struktur und Eigenschaften

- a) Kristallstruktur nach JEITSCHKO und NOWOTNY ⁵⁹⁾
- b) ein aus der Gasphase abgeschiedener Ti_3SiC_2 -Einkristall zeigt nach Behandlung mit Flußsäure buchartiges Aufblättern
- c) aus einer gesinterten Probe mit Flußsäure herausgelöste Ti_3SiC_2 -Kristalle zeigen keinerlei Aufblättern.

Tabelle X:

Atomabstände (Å)

Atomabstände Verbindung	TiC	Ti-Si	Si-Si	Ti-Ti
TiC	2,16			3,06
TiSi ₂		2,53	2,53	3,19
Ti ₃ SiC ₂	2,135	2,69	3,068	2,971

Auf dieses plastische Verhalten von Ti₃SiC₂-Einkristallen wurde bereits von JEITSCHKO⁵⁹⁾ hingewiesen.

Härtemessungen an aus der Gasphase abgeschiedenen und auch an sintertechnisch hergestellten Einkristallen ergeben völlig identische Werte (s. Tab. XI) und zeigen eine deutliche Anisotropie der Härte mit leichtem Aufspalten parallel zur (001)-Fläche.

Trotzdem ist ein erheblicher qualitativer Unterschied in dem plastischen Verhalten der nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Proben festzustellen, wobei die aus der Gasphase abgeschiedenen Kristalle wesentlich weicher sind.

Für tribologische Untersuchungen war nur das besonders feinelamellare Pulver geeignet, das aus dem gasphasenabgeschiedenen Phasengemisch Ti₃SiC₂-TiSi₂ präpariert wurde.

Tabelle XI

Eigenschaften von Ti_3SiC_2 (aus der Gasphasen abgeschieden)

Aussehen:	graphitisch grau, fettig glänzend; Pulver besteht meist aus plättchenförmigen Einkristallen
Struktur:	hexagonal: $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ (Komplekxkarbid) ⁵⁹⁾
Gitterkonstanten:	$a = 3,066 \text{ \AA}$ $c = 17,646 \text{ \AA}$
Chemische Analyse:	Ti 73,2 (Th.: 73,42); photometrisch bestimmt ⁹¹⁾ Si 14,3 (Th.: 14,32); photometrisch bestimmt ⁹²⁾ C 12,2 (Th.: 12,26); Chlorierungsanalyse ⁹³⁾ Gesamtverunreinigung (Spektr. Anal.): $\sim 10^{-5}$ Gew.%
Löslichkeit:	nur in $HF + HNO_3$ oder alk. Schmelze wie $Na_2CO_3 + NaOH$
Oxydation:	in reinem Sauerstoff: $400^\circ C \longrightarrow$ Anatas; $1150^\circ C \longrightarrow$ Rutil In keinem Falle ist röntgenographisch eine der SiO_2 -Modifikationen nachzuweisen (amorphes SiO_2).
Chlorierung:	in reinem Chlor wird bei $500^\circ C$ Si und Ti entfernt; der Kohlenstoff bleibt quantitativ als pseudomorpher Körper zurück.
Mechanisches Verhalten:	Gasphasenabgeschiedenes Ti_3SiC_2 ist außerordentlich plastisch und mit Graphit zu vergleichen. Durch Sintern hergestelltes Ti_3SiC_2 zeigt kein plastisches Verhalten (Abb. 45)

Härte nach Knoop ^{+) :}	Fläche	Richtung	HK(kp/mm ²)	Bemerkung
(HK _{5-25p})	(001)	beliebig	1200-1500	spaltet
	(100)	<001>	1200-1500	leicht
	(100)	<210>	300- 400	oder
	(hk0)	<uv0>	300- 400	gleitet ab
	(hk0)	<001>	1200-1500	

^{+) :} Gemessen an Schlifflinien von orientiert eingebetteten Einkristallen; es wurde kein Unterschied zwischen gasphasenabgeschiedenen und auf sinter-technischem Weg hergestellten Einkristallen gefunden.

3.4.2. Schmelzversuche im System Ti-Ge-C

Da bei den Abscheidungsversuchen Titankarbid sowohl zusammen mit Germanium als auch mit den Komplexkarbiden abgeschieden wurde, schien es so, als ob im System Ti-Ge-C andere Gleichgewichte vorlägen als im System Ti-Si-C.

Die zur Kontrolle durchgeführten Schmelzversuche (2.1.6.) ergaben, daß TiC bei der Schmelztemperatur im Lichtbogenofen (ca. 1600°C) mit der Germaniumschmelze im Gleichgewicht steht und auch beim schnellen Abkühlen keine Umwandlung beobachtet wird.

Erst nach einer Wärmebehandlung (24h, ca. 900°C) entwickelten sich peritektische Höfe aus Ti_3GeC_2 um die TiC-Kristalle bei gleichzeitiger Ausscheidung von Kohlenstoff in den Randzonen vom TiC.

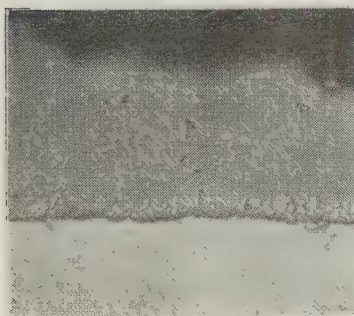
Durch diese Versuche ist die bisherige Annahme, daß sich die Komplexkarbide peritektisch aus TiC bilden, bestätigt und die in Abb. 2 angenommenen Phasengleichgewichte für den isothermen Schnitt durch das Zustandsdiagramm Ti-Ge-C bei 850°C scheinen gerechtfertigt.

4. ANGEFASSTE SCHUTZSCHICHTEN

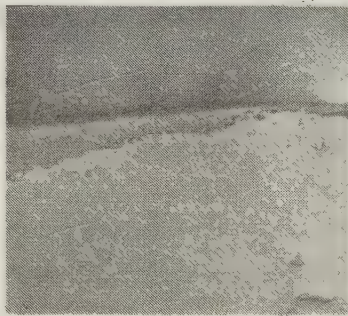
4.1. Vorversuche zur Prüfung des Konzeptes

Zur Prüfung des Konzeptes der angepassten Schutzschichten (1.1.3. und 1.2.3.) insbesondere der Eignung der TiC-Schicht als Diffusionsbarriere und Übergang von der Ni-Legierung zu den Schichten aus dem ternären System Ti-Si-C wurde zunächst versucht, mit dem Reaktionssystem (5 a S. 21) ohne SiCl_4 ($b=0$) nur TiC sowohl auf reinem Nickel, als auch auf der Nickellegierungen M 002 als fest haftende Schicht abzuscheiden (Abb. 46 a). Es ist zwar im Metallmikroskop eine Zwischenschicht zu erkennen, es ist aber nicht möglich, diese röntgenographisch als eine neue Phase zu erfassen. Mit der Mikrosonde wird auch nur eine gegenseitige Löslichkeit beobachtet, die im Einklang mit dem Zustandsdiagramm⁸⁷⁾ ist (Abb. 4). Bei zu langen Abscheidungszeiten platzt die TiC-Schicht leicht ab, jedoch nicht an der Phasengrenze zur Legierung, sondern quer durch die Schicht (Abb. 46 b).

Diese Ergebnisse ließen die Anwendung der TiC-Zwischenschicht möglich und sinnvoll erscheinen.



a) 10 μm



b) 20 μm

Abb. 46 a) TiC-Schicht auf Nickel: die erkennbare Verzahnung läßt sich nicht als diskrete Phase bestimmen, (30 μm bei 35 min Abscheidungszeit, 1230 x)

b) TiC auf M 002, 120 min Abscheidungszeit, Schicht war zu dick und ist teilweise abgesprungen, jedoch nicht an der Phasengrenze, 630 x

4.2. Angepaßte Schutzschichten

4.2.1. Auswahl der Molenbruchvariationen und Versuchsparameter für die angepaßten Schichten

Grundlage für die gezielte Änderung der Schichtzusammensetzung während eines Abscheidungs Vorganges war die Kenntnis der Beziehung zwischen Gasphasenzusammensetzung und Art und Gefüge der abgeschiedenen festen Phasen, wie sie in Form der Abscheidungsdiagramme im ersten Teil dieser Arbeit entwickelt worden ist.

Aufbauend auf dem Abscheidungsdiagramm für das System Ti-Si-C für 1051°C (Abb. 10) wurden unter Berücksichtigung der Durchführbarkeit nach den unter 2.1.7. beschriebenen Misch- und Dosierverfahren die Molenbrüche der Elemente in der Gasphase auf mehreren Wegen variiert. Es wurden nicht nur unterschiedliche Schichtfolgen erprobt, sondern auch durch Variation der Geschwindigkeit der Konzentrationsänderungen unterschiedliche Dicken der Einzelschichten als auch der Gesamtschicht erreicht. In Abb. 47 ist der Verlauf der Molenbruchvariationen dargestellt. Da aus diesen Diagrammen nicht die Geschwindigkeit der Gemischvariationen hervorgeht, wurden bei der Darstellung der erhaltenen Schicht = folgen (Abb. 48-51) jeweils die erwarteten Schichtfolgen und deren Stärken mit eingezeichnet.

Die Auswahl der Wege durch das Abscheidungsdiagramm erfolgte nach folgenden Kriterien: - Haftung der Schichten - Diffusionsstabilität - Oberflächenbeschaffenheit.

Nach einigen Variationen (900-1100°C) in den Vorversuchen wurde die Abscheidungstemperatur pyrometrisch auf 1000°C eingestellt.

Als Substrate wurden für die Vorversuche und einige Sonderversuche Ni-Blech, Hastelloy X und C, M 002 und IN 100 (s.a. 3.1.1.) verwendet. Wegen der beobachteten starken Abhängigkeit der Haftung der Schichten von der Art der Legierungen, wurden die Versuchsreihen auf die Legierungen M 002 und IN 100 beschränkt, da diese möglicherweise mit den zu entwickelnden Schutzschichten versehen werden sollten.

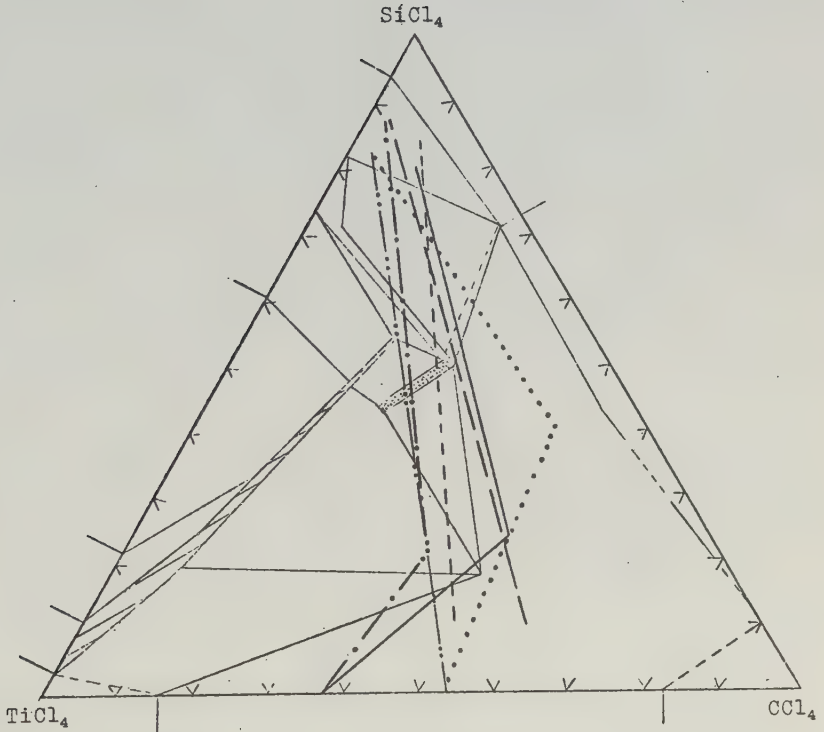


Abb. 47 a: Molenbruchvariationen (s.a. Abb. 10)

1) Reaktionssystem (5a), Verfahren (a) (S. 21)

Weg: I - - - - - IV - - - - -
 II - - - - - V
 III - VI -

Die Molenbruchvariationen kann man nachvollziehen, indem man auf den in das Abscheidungsdiagramm eingezeichneten Wegen von der $\text{TiCl}_4/\text{CCl}_4$ -Seite zur SiCl_4 -Ecke geht. Die dabei durchschrittenen Phasenfelder geben die Reihenfolge und Zusammensetzung der Schichten an.

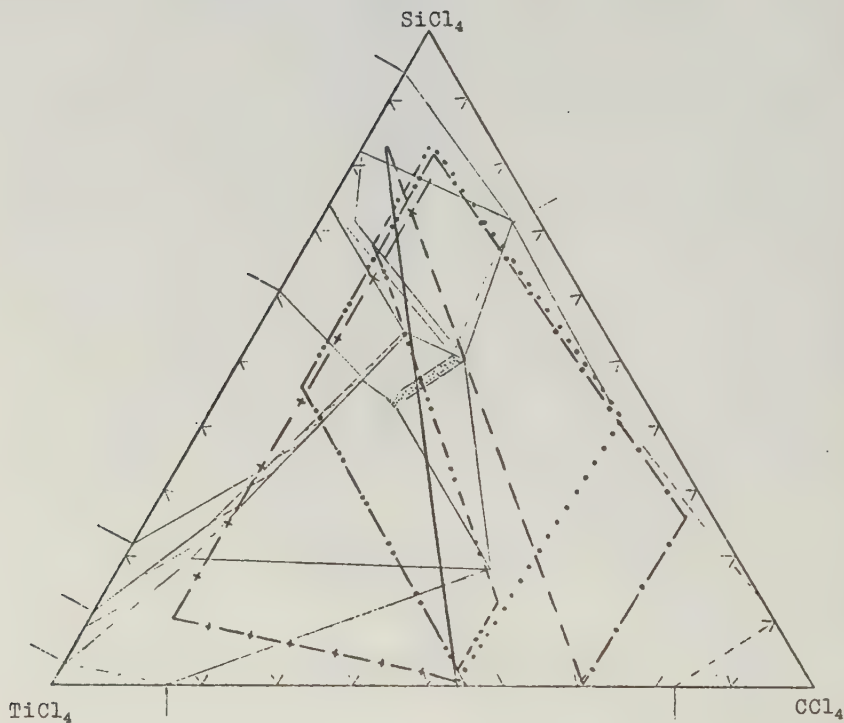


Abb. 47b: Molenbruchvariationen (s.a. Abb. 10)

2) Reaktionssystem (5a), Verfahren (b) (S. 21)

Weg:

I — — — — —

II —————

III — — + — — +

3) Reaktionssystem (5b),

Weg:

IV

V — . — . — . — .

VI —

VII — . . . — . . .

4.2.2. Erzielte Schichtfolgen bei den verschiedenen Gemischvariationen

Die in Abb.47 a,b aufgezeichneten Molenbruchvariationen für die verschiedenen Reaktionssysteme (5 a,b) und die Verfahren (a,b,c,) haben nicht alle zum Erfolg geführt. Aus diesen Diagrammen kann man zwar die angestrebte Schichtfolge erkennen, jedoch nicht das Verhältnis der Schichtdicken zueinander, da die Gemischvariation nicht immer linear erfolgte. Deshalb wurde bei den im folgenden besprochenen Abscheidungen neben dem Schliffbild auch die schematisch erwartete und tatsächlich erhaltenene Schichtfolge dargestellt.

In den ersten Versuchsreihen (Abb.47a) wurde das Verfahren erprobt und geprüft, ob durch Variation der Schichtdickenverhältnisse der durchlaufenden Phasenfelder eine gute Haftung der Schichten erreicht werden konnte. Wie aus Abb. 48 (Weg VI, Verfahren a) und 49 (Weg II, Verfahren b) zu erkennen ist, konnte jedoch nur durch Herabsetzen der Schichtdicke auf 20-40 μm eine haftende rißfreie Schicht erhalten werden. Aus diesen Abbildungen ist jedoch auch zu erkennen, daß die gewünschte Schichtfolge nur in bezug auf die TiC und die TiSi_2 -Schicht erreicht wurde; die Zwischenschichten mit dem zu erwartenden Komplexkarbid Ti_3SiC_2 (T_1) durch Diffusion jedoch in andere Phasen umgewandelt worden sind (s.a. 4.2.3.). Deshalb wurde versucht, bei den weiteren Versuchsreihen das Komplexkarbid (T_1) weitgehend zu umgehen, einerseits auf dem Weg über die Phasenfelder: TiC, TiC+SiC oder über die Phasenfelder: TiC, $\text{TiC}+\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ (T_2), T_2 + binäre Titansilizide (Abb.47b). Die Endschicht TiSi_2 +SiC wurde immer angestrebt. Um bei dem Weg über TiC+SiC eine zu dicke TiC-Schicht zu vermeiden, wurde versucht, die bekannte starke kinetische Hemmung der SiC-Bildung⁷⁷⁾ bei niedrigen Abscheidungstemperaturen bei Verwendung von Methan herabzusetzen (Reaktionssystem (5b), Verfahren (c)).

Bei diesem System waren die Wege IV, VI, VII (Abb.47b) erfolgreich. Weg V führte bereits zu Bildung von Schichten, die möglicherweise freien Kohlenstoff enthalten und leicht abplatzen.

Für die Versuche mit Methan ist das Abscheidungsdiagramm (Abb. 10 u. 47 b) nur bedingt gültig. Wie ein Vergleich der Abscheidungen mit der Molenbruchvariation VI auf Graphit und VII auf M 002 zeigt (Abb. 50) dürfte der Abscheidungsbereich für $Ti_5Si_3C_x$ mit dem Reaktionssystem (5b) noch wesentlich größer sein, als in dem für Reaktionssystem (5a) entwickelten Abscheidungsdiagramm. Die Abscheidung auf M 002 zeigt jedoch, daß $Ti_5Si_3C_x(T_2)$ wegen der "Durchlässigkeit" von TiC auch nicht stabil ist und zum größten Teil in die G-Phase und Phase II umgewandelt wird (s. 4.2.3.). Die Diffusion in das Basismaterial ist jedoch wesentlich geringer.

Eine ähnliche Molenbruchvariation wurde auch mit dem Reaktionssystem (5a) durchgeführt, was zu einem sehr ähnlichen Schichtaufbau führt (Abb. 51). Beide Schichten zeigen, daß die Ti_5Si_3C -Zwischenschicht sehr rißanfällig ist. Andererseits ist ein gutes Anbinden der TiC-Schicht an die Karbid-Einlagerungen der Legierung zu beobachten, was den Anstoß gab, die Proben durch eine zweistufige Vorbehandlung mit $TiCl_4 + H_2$ und $CH_4 + H_2$ mit Titankarbid in der Oberfläche anzureichern (s. 4.2.4.). Abb. 52 a zeigt ein Schliffbild von der Legierung M 002 nach der Karbidisierung.

Wegen der Rißanfälligkeit der Ti_5Si_3C -Zwischenschicht wurde erneut die Molenbruchvariation (IV) (Abb. 47 b) mit dem Reaktionssystem (55) erprobt. Abb. 52 b zeigt diese Schichtfolge auf der Legierung M 002, die durch die o.g. Vorbehandlung in der äußeren Zone mit TiC angereichert war. Diese Schicht zeichnet sich durch geringe Diffusion aus, allerdings konnte bei der relativ niedrigen Abscheidungstemperatur auch mit dem Reaktionssystem (5b) keine TiC+SiC-Schicht erreicht werden sondern auch nur eine Schicht aus $TiC+Ti_3SiC_2$, wobei die Komplexkarbidanteile der Zwischenschicht in G-Phase und Phase (II) umgewandelt wurden.

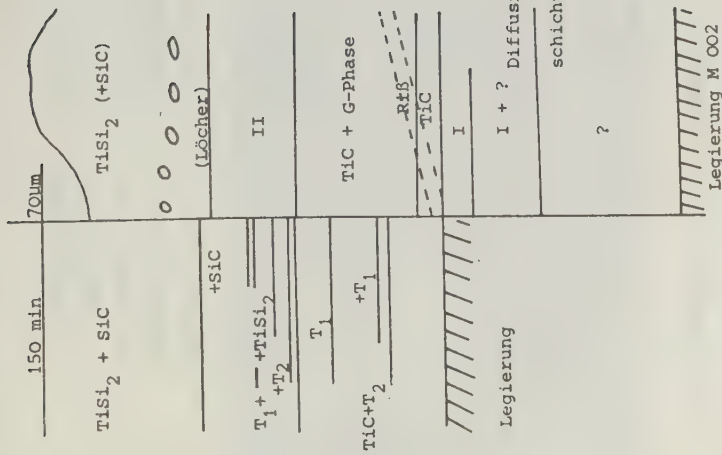


Abb. 48: nur teilweise haftende, zu dicke Schichtenfolge, Reaktionsfolge, Reaktionssystem: TiCl₄, SiCl₄, CCl₄, H₂ (5b)

Verfahren (a), 1000°C, Molenbruchvariation VI Abb.47 a;

a) schematische Darstellung der erwarteten (links) und erhaltenen (rechts) Schichtenfolge

b) Schliffbild (pol), Riß geht parallel zur TiC-Schicht, starke Diffusion in beiden Richtungen, die Phasen: I, G, II sind durch Diffusion gebildet (s.a.4.2.3.)

a)

b)

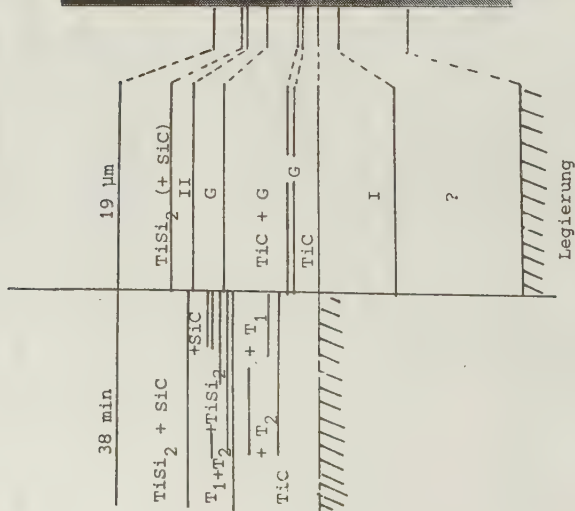


Abb. 49: Haftende Schicht auf Legierung M 002, Reaktionssystem: $TiCl_4$, $SiCl_4$, CCl_4 , H_2 (5b) Verfahren (b), 1000°C, Molenbruchvariation II, Abb. 47 b

- a) erwartete Schichtfolge (links) und erhaltene Schichtfolge (rechts), schematisch
b) Schliffbild, starke Diffusion in beiden Richtungen, die Phasen: I, G, II sind durch Diffusion gebildet (s.a. 4.2.4.)

a)



(५)

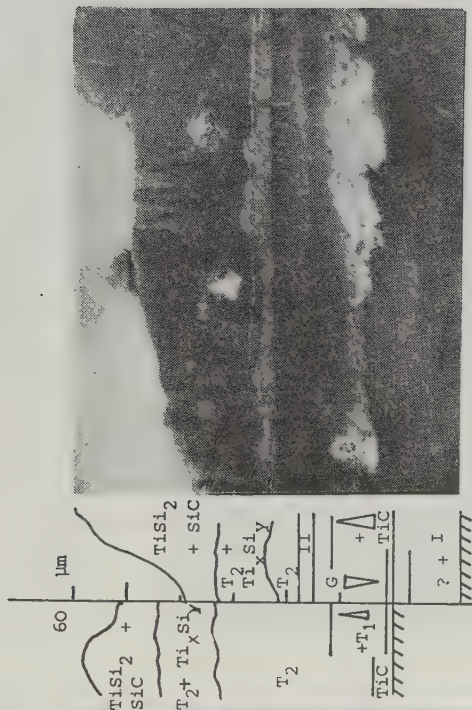


Abb. 50: Vergleich von Schichtfolgen mit dem Reaktionssystem: TiCl_4 , SiCl_4 , CH_4 , H_2 (5b), 1000°C

a) auf Graphit, Molenbruchvariation (VI, Abb. 47 b)

b) auf M O₂. Molenbruchvariation (VII, Abb. 47 b); (VII) bedingt etwas geringere Abscheidung von Ti₅Si₃C (T₂; Ti₃SiC₂ (T₁) sollte garnicht auftreten, die Phasen I, G, II bilden sich durch Diffusion (s.a. 4.2.4.)

4.2.3. Haftfestigkeit der Schichten

Unterschiedliche Vorbehandlungen der Legierungen haben gezeigt, daß die Schichten auf unbehandelter Gußoberfläche am schlechtesten haften. Sandstrahlen und entfetten erhöht die Haftfestigkeit. Besser ist die Haftung auf einer Schliff- oder Schnittfläche, die anschließend noch sandgestrahlt und entfettet wird. Die Haftung ist besonders gut, wenn, wie Abb. 51 b zeigt, die TiC-Schicht an vielen Stellen an in der Oberfläche liegenden karbidischen Ausscheidungen anbindet. Diese sind anscheinend nicht in der Gußoberfläche vorhanden, sondern erst in einer Schliff- oder Schnittfläche freigelegt.

Durch eine Titanisierung der Oberflächen mit $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$ (5-15 min, 1000°C) und anschließende Karbidierung mit $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (15 min, 1000°C) und Tempern (15 min, 1000°C) konnte eine Karbidanreicherung in der Oberfläche und dadurch bedingt eine bessere Haftung der Schichten erreicht werden (s. Abb. 52 a,b). Die erhöhte Haftfestigkeit an der Grenze Legierung-Schicht führte jedoch dazu, daß sich die Spannungen durch Risse innerhalb der sprödesten Phase ($\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x\text{O}$, TiSi_2) der Schichtenfolge abbauten.

Das Abplatzen der Schicht war vorwiegend an scharfen Kanten zu beobachten. Wie das Röntgenbild der Ni-Strahlung zeigt, reißt die Schicht vorwiegend in den Silizidphasen, da nur in den tiefsten Stellen die Ni-Strahlung deutlich stärker als die Untergrundstrahlung ist (Abb. 53 a,b).

Auf glatten Flächen wurden jedoch bei optimalen Versuchsbedingungen (Temperaturunterschiede auf der Abscheidungsfläche $\leq 20^\circ\text{C}$) bereits relativ gleichmäßige, rißfreie Schichten erhalten, ohne daß bereits eine Optimierung hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften erfolgt war (Abb. 54 a).

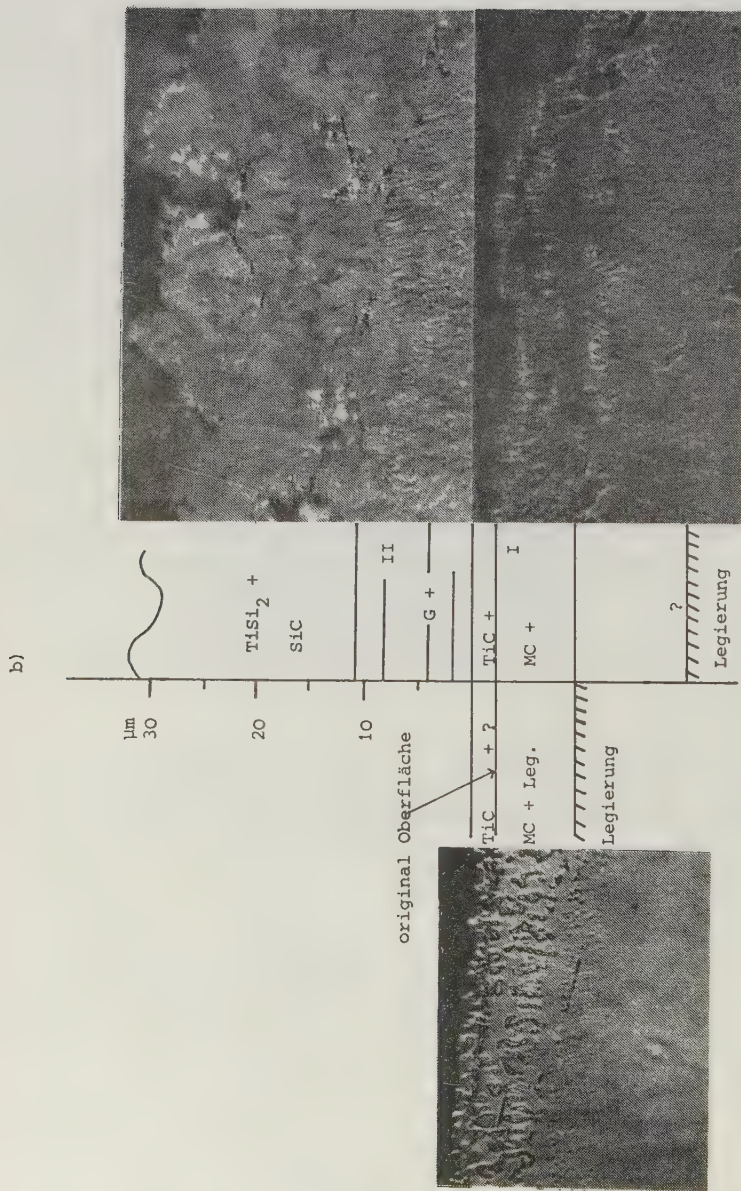
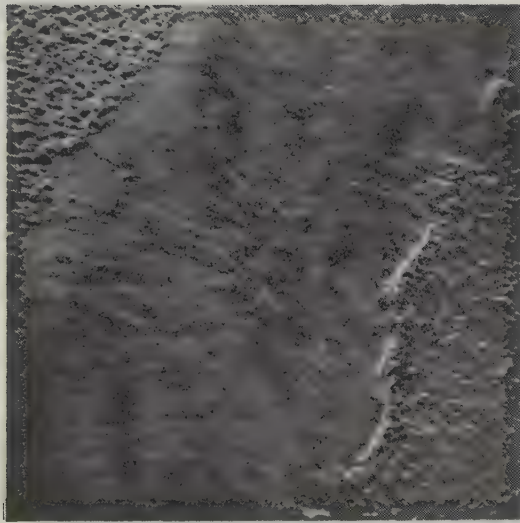


Abb. 52: a) Legierung M 002 nach Karbidierung (1000°C; 5 min $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$, 15 min $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, 15 min tempern)
 b) auf der vorbehandelten Legierung von (a) abgeschlossene Schichtenfolge; die Karbidierschichten sind deutlich erkennbar; die Haftung der Schicht ist wesentlich verbessert; die Struktur der äußeren Schichten ist noch nicht optimal



200 μm

Abb. 53 a) REM-Bild von der Abscheidungsfläche an einer Kante; die Schicht ist teilweise abgeplatzt. 110 x



200 μm

b) Röntgenbild der Nickel-Strahlung von (a); die Nickelstrahlung ist nur an den tiefsten Stellen deutlich stärker als die Untergrundstrahlung. 110 x



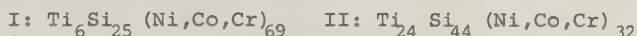
400 μm

Abb. 54 a) gleichmäßige, rißfreie Schicht auf M O₂; beim Trennschneiden ist die Schicht an der Kante (links oben) leicht abgeplatzt. 57 x

4.2.4. Diffusionsprobleme

Wie bereits mehrfach erwähnt, konnte die geplante Schichtfolge nicht verwirklicht werden, da die als Diffusionsbarriere vorgesehene TiC-Schicht nicht das erwartete Verhalten zeigte (s. 1.2.3.). Wie aus den Abbildungen 48-52 zu erkennen ist, wird bei allen Abscheidungen sowohl eine Diffusion von Titan und Silizium in die Legierung als auch von Nickel nach außen beobachtet, wobei die Lage der TiC-Schicht nicht verändert wird. Die durch Diffusion gebildeten Phasen konnten nicht alle identifiziert werden, jedoch tritt fast immer die gleich Schichtfolge auf: Legierung, I, TiC, G-Phase, II, Ti-Silizide.

Anfangs wurde angenommen, daß vorwiegend die Phasen und Phasengleichgewichte des ternären Systems Ni-Ti-Si (Abb. 55 a) auftreten. Von diesem System konnte jedoch röntgenographisch nur die G-Phase: $\text{Ti}_{21}\text{Si}_{24}(\text{Ni},\text{Co},\text{Cr})_{55}$ eindeutig nachgewiesen werden. Es wurden regelmäßig zwei weitere Phasen beobachtet, deren Röntgen-Pulverdiagramme jedoch noch nicht identifiziert werden konnten. Es handelt sich jedoch mit Sicherheit nicht um Phasen des Systems Ni-Ti-Si. Nach Messungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde haben die Phasen im Vergleich mit der G-Phase folgende Zusammensetzung:



In Abb. 55 b sind die beobachteten Phasengleichgewichte eingezeichnet. Offensichtlich sind die Komplexkarbide des Systems Ti-Si-C (Abb. 1) in Gegenwart von Nickel nicht stabil und andererseits die ternären Phasen des Systems Ti-Si-Ni mit Ausnahme der G-Phase nicht mit den kohlenstoffhaltigen Phasen im Gleichgewicht. Eine Stabilisierung durch Kobalt und Chrom scheidet aus, da die Phasen auch bei Versuchen zur Abscheidung der Schichtenfolgen auf Nickel beobachtet werden. Die Phase I wird immer an der Grenze zwischen TiC oder G-Phase und der Nickellegierung be-

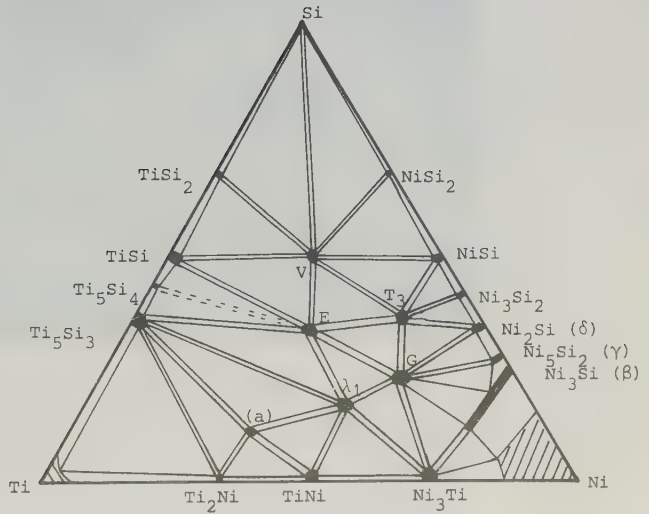
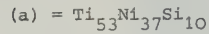
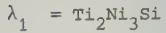
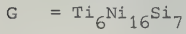
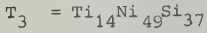
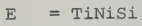
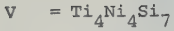
obachtet, wobei allerdings noch eine zweite Zwischenschicht auftritt, innerhalb der der Si-Gehalt in etwa linear von der Konzentration in der Legierung zum Gehalt der Phase I ansteigt. Diese starke Si-Diffusion wird jedoch nur bei Abscheidungen mit dem Reaktionssystem (5a) beobachtet.

Möglicherweise ist die Phase I auch mit TiC nicht im Gleichgewicht, da oft TiC völlig in die G-Phase eingelagert ist. Nach außen ist in den auf das TiC folgenden Schichten die Ti_3SiC_3 -Schicht völlig und die Ti_5Si_3C -Schicht teilweise in die G-Phase umgewandelt, wobei die TiC-Einlagerungen erhalten bleiben. Als Zwischenschicht zu den nicht umgewandelten Anteilen der abgeschiedenen Schichten tritt immer die Phase II auf.

Die Diffusion durch die TiC-Schicht erfolgt vermutlich über die Korngrenzen, wobei, wie Abscheidungen mit extrem starker Diffusion zeigen (Abb. 56 a), die TiC-Kristallite so stark angelöst werden, daß die G-Phase im Schliffbild zwischen den TiC-Kristalliten der Schicht erkennbar ist. Die Diffusionsschichten sind beiderseits der TiC-Schicht annähernd gleich stark und gehen meist so weit, wie in der geplanten Schichtfolge in den Schichten die ternären Phasen des Systems Ti-Si-C enthalten sein sollten.

Die häufig beobachtete extreme Zunahme der Diffusion (bis zu 5-fach) bei nur geringfügig erhöhter Temperatur ($+50^{\circ}C$) am Probenrand, bedingt durch die inhomogene induktive Heizung, läßt die Vermutung zu, daß die Diffusion mit einer Phasenumwandlung gekoppelt ist.

a)



b)

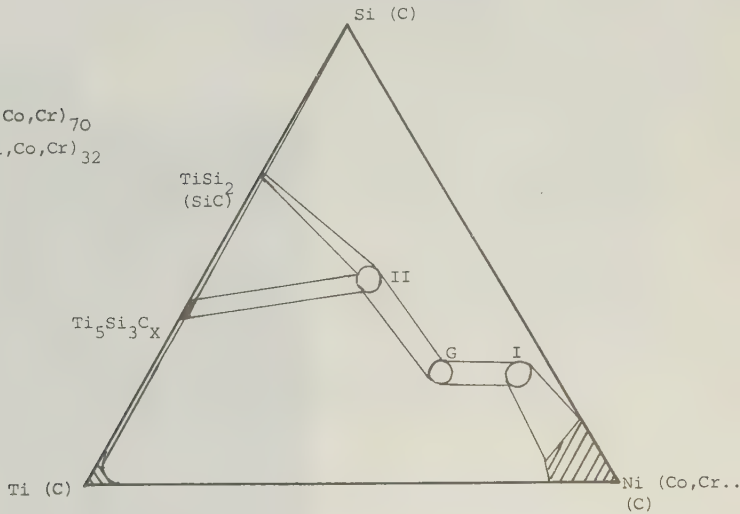
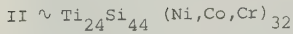
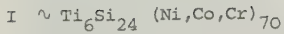
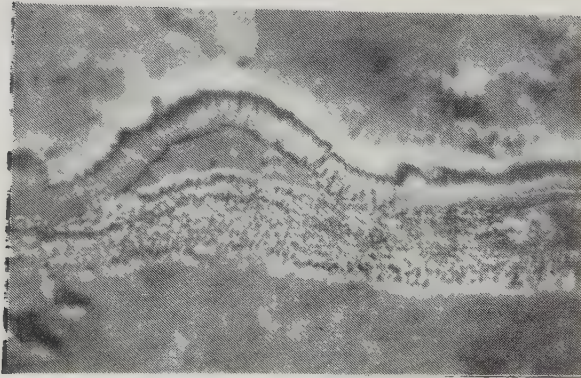


Abb. 55 a) Zustandsdiagramm Ti-Ni-Si bei 750°C⁸⁹⁾
(1000°C = Ni-Ecke)

b) Beobachtete Phasen und Gleichgewichte bei den auf Ni-Basis-
legierung (M 002) aufgetragenen Schichten (1000°C)



10 μm

Abb. 56 a) Durch starke Diffusion angegriffene TiC-Schicht; an den Korngrenzen ist die G-Phase zu erkennen; 1250 x; darunter Karbideinlagerungen vom Karbidieren



100 μm

b) Abscheidung wie Abb. 50, jedoch weiter zum Rand. Die Diffusion in die Nickellegierung ist etwa 5 x stärker als in der Mitte des Plättchens. 200 x

4.3. Versuche zur Deutung der Diffusion durch die Titankarbidsschicht

Um eine Erklärung zu finden, weshalb die Titankarbidsschicht als Diffusionsbarriere versagt hat, wurden einige Sonderversuche durchgeführt, die jedoch mehr orientierenden Charakter besitzen.

4.3.1. Diffusionsausgleich zwischen Titankarbid und Nickel

Wie unter 4.1. beschrieben, wurden unterschiedlich dicke TiC-Schichten 5,25,45 μm auf Nickelsubstraten abgeschieden. Die Proben wurden geteilt und nach einstündigem Ausheizen im Vakuum (1000°C , 10^{-5} mm Hg) in zwei Quarzampullen jeweils ein Teil von jeder Probe bei 10^{-5} mmHg eingeschmolzen und einer Wärmebehandlung von 15 bzw. 98,5 h bei 1000°C unterworfen. Hierbei wurde jedoch nicht nur die erwartete Diffusion von Titan und Kohlenstoff in das Ni-Substrat beobachtet sondern auch eine Zunahme der Ni-haltigen Ausscheidungen an den Korngrenzen vom TiC, die je nach Schichtdicke nach 98,5 h die ganze Schicht durchsetzen.

Die treibende Kraft für diese starke Ni- und Diffusion von Nickel nach außen ist jedoch die Bildung einer Si-haltigen Phase an der Oberfläche. Das Silizium kommt vermutlich über einen SiO-Transport aus der Quarzampulle.

Aus diesem Grunde war eine quantitative Auswertung der Diffusionsprofile zwischen TiC und Ni wenig sinnvoll. Abb. 57 zeigt ein Schliffbild einer Probe nach 98,5 h Wärmebehandlung, sowie ein Bild der absorbierten Elektronen mit den Konzentrationsprofilen von Titan, Silizium und Nickel.

4.3.2. Diffusionsvorgänge in der Schichtkombination Ni/TiC/Ti₅Si₃C_x

Diese Schichtkombination wurde entweder in einem zweistufigen Abscheidungsverfahren direkt auf Nickel abgeschieden oder, um auszuschließen, daß Nickel während der Abscheidung über die Gasphase in die Ti₅Si₃C_x-Schicht gelangt, zunächst die Schichtenfolge TiC/Ti₅Si₃C_x auf einem Graphitsubstrat abgeschieden und die Nickelschicht nach Entfernen der Graphit-Unterlage durch Sandstrahlen elektrolytisch auf der TiC-Schicht abgeschieden.

Diese Proben wurden ebenfalls zerteilt und je ein Teil wie bei 4.3.1. in Quarzampullen eingeschmolzen und den gleichen Wärmebehandlungen (15 u. 98.5 h, 1000°C) unterworfen. Bei beiden Proben wird das gleiche Diffusionsverhalten beobachtet, allerdings war der Kontakt der elektrolytisch aufgetragenen Ni-Schicht nicht so gut, so daß nur an den Stellen guter Haftung die Diffusions-schichten vergleichbare Dicken besitzen. Qualitativ wird jedoch gezeigt (s. Abb. 58), daß Nickel auch hier in Übereinstimmung mit den unter 4.2.4. geschilderten Beobachtungen bei der Abscheidung der angepaßten Schichten durch die TiC-Schicht diffundiert und $Ti_5Si_3C_x$ an der Phasengrenze zum TiC in die G-Phase $Ti_6Ni_{16}Si_7$ umgewandelt wird.

Nach 98.5 h Wärmebehandlung ist bei beiden Proben die TiC-Schicht an den Korngrenzen von einer Ni-haltigen Phase durchsetzt.

4.3.3. Transportversuche mit Kupfer bei einer Schichtkombination TiC/Nickel

Ein Nickel-Zylinder wurde rundum mit ca. 15 µm TiC beschichtet und anschließend gemeinsam mit einem Kupferzylinder nach Ausheizen im Vakuum (1h, 1000°C, 10^{-5} mm Hg) in einer Quarzampulle nach Zugabe von Chlor ($P_{Cl_2} = 0,25$ bar) abgeschmolzen. Die Ampulle wurde 21 h isotherm auf 1000°C erhitzt.

Wie Abb. 59 zeigt ist die Titankarbid-schicht an den Korngrenzen stark von einer Cu- und Ni-haltigen Phase durchsetzt, die an der TiC-Oberfläche fast eine durchgehende Schicht von ca. 1-2 µm bildet. An der Phasengrenze zum TiC hat das Ni-Substrat annähernd den gleichen Cu-Gehalt wie die Einlagerungen. Er sinkt innerhalb von ca. 30 µm auf Null ab.

Alle diese Versuche zeigen gemeinsam, wie auch schon bei den Diffusionsvorgängen in den Schutzschichten diskutiert, daß besonders bei starken Diffusionserscheinungen an den Korngrenzen im TiC eine zweite Phase auftritt, während gleichzeitig in den TiC-Kristalliten selbst die Konzentration der diffundierenden Elemente sehr klein ist. Diese Beobachtung spricht für das Vorliegen einer Korngrenzendiffusion.

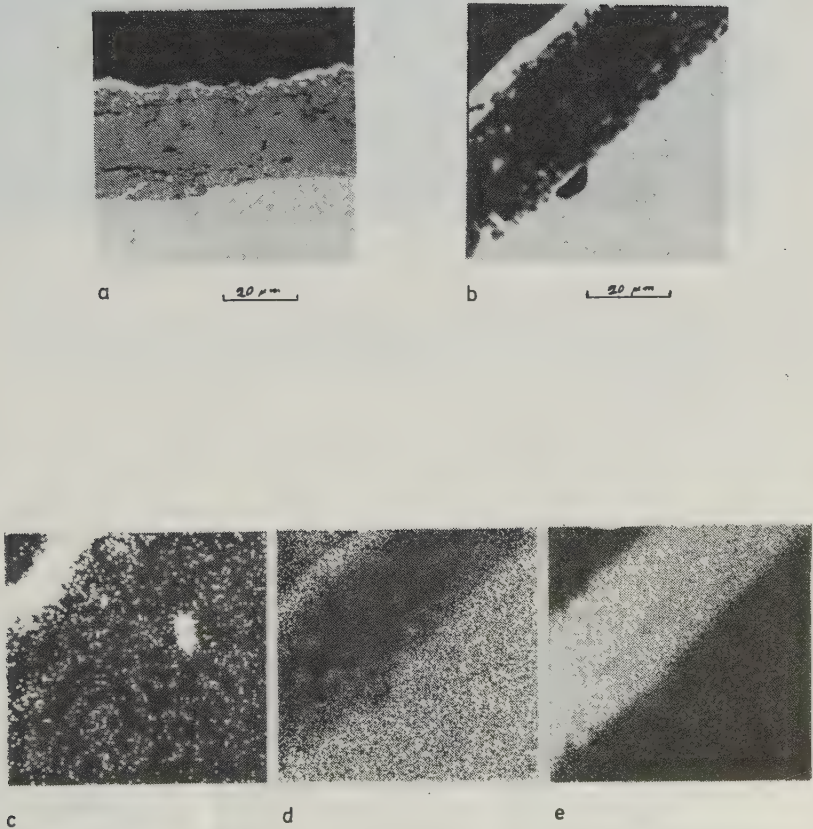


Abb. 57: Schichtkombination Titankarbid/Nickel nach der Wärmebehandlung
(98.5 h, 1000°C, 10^{-5} mmHg)

- a) Schliffbild: die TiC-Schicht (grau) ist an den Korngrenzen von einer Ni-haltigen Phase durchsetzt, an der Oberfläche hat sich eine durchgehende Schicht ausgebildet, die neben Titan und Nickel auch Silizium (aus Quarzampulle) enthält.
- b) Bild der absorbierten Elektronen (MS), 25 kV
- c,d,e) Elementverteilungsbilder:
c: Silizium, d: Nickel, e: Titan

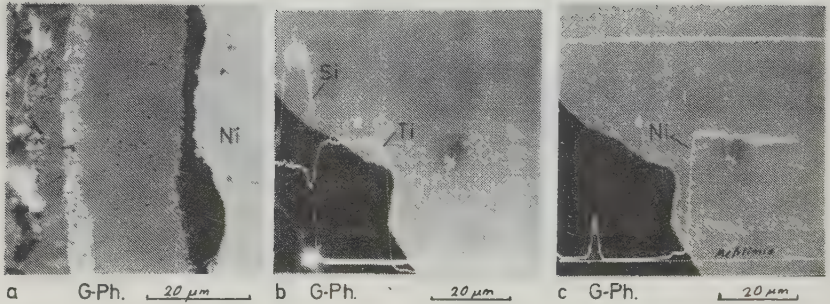


Abb. 58: Schichtkombination: Nickel/TiC/Ti₅Si₃C_x (Nickel wurde elektrolytisch aufgebracht) nach Wärmebehandlung (98.5 h, 1000°C, 10⁻⁵ mmHg)

a) Schliffbild

b,c) Bild der absorbierten Elektronen (MS) 25 kV

b: Konzentrationsprofile von Titan und Silizium

c: Konzentrationsprofil von Nickel

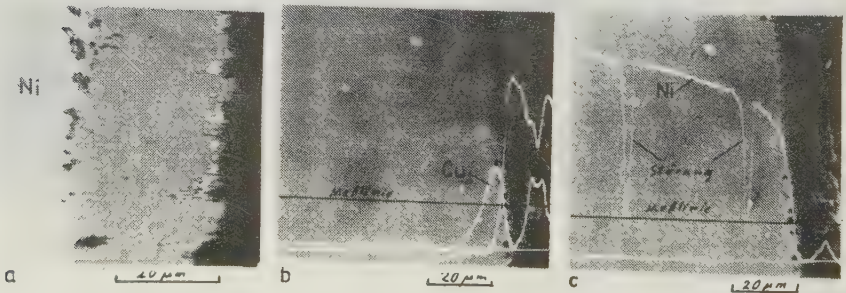


Abb. 59: Schichtkombination Titankarbid/Nickel nach Transportversuch mit Kupfer

a) Schliffbild; Cu-Ni-Phase (hell) an der Oberfläche der TiC-Schicht und an den Korngrenzen gelegentlich durchgehend

b,c) Bild der absorbierten Elektronen (MS) (25 kV) mit den Konzentrationsprofilen an einer Stelle, wo die Einlagerungen durchgehen.

b: Titan, Kupfer, c: Nickel

5. DISKUSSION

5.1. Abscheidungsdiagramme

Die wesentlichsten Ergebnisse der Abscheidungsversuche sind in Form der Abscheidungsdiagramme zusammengefaßt. Sie geben Auskunft auf die Frage, welche Zusammensetzung das Abscheidungsprodukt bei einer bestimmten Gasphasenzusammensetzung und Abscheidungstemperatur besitzt.

5.1.1. Phasengleichgewichte und Konstitutionsanalyse

Aus den Abscheidungsdiagrammen ist weiterhin ersichtlich, daß alle Phasen und Phasengleichgewichte entsprechend den Zustandsdiagrammen abgeschieden werden können mit Ausnahme von elementarem Titan, da die Reduktion des Tetrachlorides mit Wasserstoff bei den angewandten Versuchsbedingungen nicht bis zum Metall führt. Außerdem wurde bei der Abscheidung von freiem Kohlenstoff eine selbstinduzierte kinetische Hemmung beobachtet, die dazu führte, daß der Kohlenstoff nur in mehrphasigen Abscheidungen auftritt und dort nur in Form dünner Lamellen, die immer wieder von den anderen Phasen (TiC oder β -SiC) überwachsen werden.

Trotzdem sind die Abscheidungsdiagramme im strengen Sinne keine Gleichgewichtsdiagramme, da die Versuche im strömenden System durchgeführt wurden. Das kann bewirken, daß unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten und Keimbildungsenergien zur Unterdrückung einer Phase und dadurch zur Verschiebung eines Phasenfeldes führen.

Jedoch sprechen die Ergebnisse für eine Abscheidung mit relativ schneller Einstellung des Gleichgewichtes, was auch im Einklang mit den häufig beobachteten Ausbeuten $> 80\%$ ist.

Wie am Beispiel des Systems Ti-Ge-C gezeigt wurde, ist es durchaus möglich, die bei der Gasphasenabscheidung beobachteten Phasen und Phasengleichgewichte zur Konstitutionsanalyse heranzuziehen.

Es werden nur Phasen abgeschieden, die metallurgisch eindeutig gesichert und nicht stabilisiert sind. Andererseits wurde im System Ti-Ge-C eine zweite Modifikation des Komplexkarbides Ti_3GeC_2 gefunden, die wahrscheinlich nur aus der Gasphase abgeschieden werden kann und sich im Gleichgewicht mit der Schmelze oder im Laufe der Sekundärabscheidung umwandelt.

5.1.2. Beziehung zwischen Gasphasenzusammensetzung und Abscheidungsprodukt

Zwischen der Gasphasenzusammensetzung und der Zusammensetzung der Abscheidungsprodukte besteht nicht die gleiche exakte Beziehung, wie sie durch Erhalten der Massenbilanz bei den üblichen metallurgischen Prozessen, wie Erstarrung aus der Schmelze oder Sintern von Pulvern gilt, und die bei Kenntnis der Zustandsdiagramme eine genaue Vorausberechnung der Phasen und Phasenanteile gestattet. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Abscheidung in einem offenen System erfolgt und nicht umgesetzte Bestandteile der Gasphase nach der relativ kurzen Verweilzeit innerhalb des Reaktionsraumes mit der Restgasphase entfernt werden. Um einen Vergleich mit der Erstarrung aus der Schmelze heranzuziehen, hieße dies, daß man die Restschmelze nach Ausscheidung der Primärkristalle absaugen würde.

Nur unter ganz speziellen Voraussetzungen ist ein Abscheidungsprodukt der gleichen Zusammensetzung wie der seiner Komponenten in der Gasphase, zu erwarten:

- wenn bei Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes alle Elemente in der Gasphase um den gleichen Prozent-Anteil verarmen und zusätzlich die Abscheidungsgeschwindigkeit für alle Elemente für alle festen Gleichgewichtsphasen so groß ist, daß innerhalb der Verweilzeit die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt.
- oder wenn bei kinetischer Kontrolle beispielsweise alle Bestandteile der Gasphase mit der gleichen Geschwindigkeit durch eine Grenzschicht diffundieren und bei einem Stoß mit der Substratoberfläche mit der gleichen Umsatzwahrscheinlichkeit abgeschieden werden.

Es wäre jedoch äußerst unwahrscheinlich, daß einer dieser Spezialfälle in den hier untersuchten Systemen verwirklicht sein sollte, zumal selbst in den binären Randsystemen diese Beziehung nicht ge-

funden wurde. So hat REICHLE²⁸⁾ erst bei einem Verhältnis $m_{C/Ti(g)} = 1.25$ stöchiometrisches Titankarbid erhalten und aus Abb. 3b (nach DUCCARROIR³¹⁾) ist ersichtlich, daß aufgrund thermodynamischer Berechnungen bei einem Molverhältnis $m_{CH_4/TiCl_4(g)} = 0.95$ und konstanter Temperatur (1400°K) bei sehr hohen Wasserstoffpartialdruck Titan und TiC abgeschieden werden können, mit sinkender Wasserstoffkonzentration in einem großen Intervall nur TiC und bei ganz geringer Konzentration sogar TiC und freier Kohlenstoff.

Den großen Einfluß der unter den jeweiligen Bedingungen existenten Phasen auf die Abscheidungstendenz der Elemente in der Gasphase, zeigt deutlich die Beobachtung, daß im binären Randsystem Ti-Si ($T_s = 1268^\circ\text{C}$) die binäre Phase Ti_5Si_3 mit $m_{Ti/Si(s)} = 1,666$ erst bei einer Gasphasenzusammensetzung $m_{Ti/Si(g)} = 8.1$ erhalten wird, während die mit Kohlenstoff aufgefüllte kaum siliziumreichere Modifikation $Ti_5Si_{3,4}C_{0,7}$ mit $m_{Ti/Si(s)} = 1,47$ bereits von einer Gasphase mit $m_{Ti/Si(g)} = 0.85$ abgeschieden wird. Noch extremer ist das Verhältnis bei der Abscheidung des Komplexkarbides Ti_3SiC_2 ($m_{Ti/Si(s)} = 3.0$), das bereits bei $m_{Ti/Si(g)} = 0.46$ abgeschieden wird.

Fast gleiche Beziehungen werden auch in System Ti-Ge-C gefunden. Offensichtlich wird die Abscheidungstendenz des Titans mit steigendem Kohlenstoffgehalt der festen Phasen stark begünstigt. So wird das titan- allerdings auch kohlenstoffreichere Komplexkarbid Ti_3GeC_2 bereits bei einem Verhältnis $m_{Ti/Ge(g)} = 0.62$ abgeschieden, während das titan- und kohlenstoffärmere Ti_2GeC ($m_{Ti/Ge(s)} = 2.0$) erst bei $m_{Ti/Ge(g)} = 0.77$ auftritt (Abb. 24, $T_s = 1268^\circ\text{C}$).

5.2. Eigenheiten und Anwendungsmöglichkeiten der Gasphasenabscheidung in den untersuchten Systemen

Wie bereits eingangs erwähnt (1.1.1.), sind gerade die besonderen Gefügeeigenschaften, der besondere Kristallhabitus oder die Tatsache, daß bestimmte Verbindungen nur aus der Gasphase direkt gebildet werden können, der Grund für die technische Anwendung dieses Verfahrens.

5.2.1. Präparative Unterschiede zwischen der chemischen Gasphasenabscheidung und den üblichen metallurgischen Verfahrenen.

Ein besonderer Vorteil der chemischen Gasphasenabscheidung ist, daß alle Phasen direkt abgeschieden werden können, auch solche, die peritektisch gebildet werden. So war es möglich sowohl die Komplexkarbide der beiden ternären Systeme als auch die binären Phasen Ti_5Si_4 (h u. r) und $TiSi$ (h u. r) sowie Ti_6Ge_5 und $TiGe_2$, die alle peritektisch gebildet werden, direkt in Form von homogenen Schichten abzuscheiden. Mit den üblichen metallurgischen Verfahren ist dies nicht auf direkten Wege möglich, sondern bedarf langwieriger Homogenisierungsprozesse.

Ferner wurden in den beiden untersuchten Systemen zahlreiche für die Gasphasenabscheidung typische Gefüge und Eigenschaften gefunden.

Bei zweiphasigen Abscheidungen werden oft lamellare Verwachsungen erhalten, die mit dem Gefüge bei der gerichteten Erstarrung eutektischer Schmelzen vergleichbar sind, jedoch z.B. auch bei der Abscheidung von Komplexkarbiden mit TiC erhalten werden, obwohl zwischen diesen Phasen kein Eutektikum existiert und daher ein solches Gefüge auf metallurgischem Wege nicht erhalten werden kann.

Außerdem lassen sich die Gefügeeigenschaften sehr leicht und gezielt durch die Abscheidungstemperatur und die Wasserstoffverdünnung steuern. Niedrige Abscheidungstemperaturen und geringe Wasserstoffverdünnung ($T_g < 1100^\circ C$; $m_{H/Cl} < 25$) ergeben feinkristalline Schich-

ten, die Steigerung beider Parameter führen über eine zunehmende Vergrößerung der Kristallite zu isoliert wachsenden Einkristallen ($T_S > 1500^\circ\text{C}$; $m_{\text{H/Cl}} > 100$), die häufig ungewöhnliche Wachstumsformen zeigen (s.a. Abb. 28). Oft besitzen die aus der Gasphase abgeschiedenen Phasen, wie am Beispiel Ti_3SiC_2 gezeigt (3.4.1.), andere Eigenschaften als jene, die auf metallurgischen Wege dargestellt wurden, auch wenn sie analytisch und röntgenographisch völlig identisch sind.

Nicht zuletzt sei darauf hingewiesen, daß es leicht möglich ist, während eines Abscheidungsprozesses die Gasphasenzusammensetzung kontinuierlich oder stufenweise zu verändern und so der Reihe nach verschiedene untereinander im Gleichgewicht befindliche Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung abzuscheiden. Eine gezielte Änderung der Zusammensetzung einer Schmelze während eines Erstarrungsvorganges dürfte auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen.

5.2.2. Anwendung der Gasphasenabscheidung zur Herstellung von angepaßten Schutzschichten

In diesem Teil der Arbeit sollte geprüft werden, ob es möglich ist, die bei den Grundlagenuntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse für ein technisch interessantes Verfahren auszunutzen.

Das unter 1.1.4. beschriebene Konzept der angepaßten Schutzschichten basiert auf der in Form der Abscheidungsdiagramme erarbeiteten Beziehung zwischen Gasphasenzusammensetzung und Art und Form der Abscheidungsprodukte im System Ti-Si-C.

Es konnte gezeigt werden, daß bei Verwendung von Graphitsubstraten durch kontinuierliche Variation der Gasphasenzusammensetzung beliebige Abfolgen von ein- und mehrphasigen Schichten die untereinander im Gleichgewicht stehen, verwirklicht werden konnten (3.5.1.). Ebenso konnten auf den Nickelbasislegierungen haftende mehrstufige Schichten abgeschieden werden, die außen die gewünschten oxidationsbeständigen Phasen: TiSi_2 und SiC enthalten. Die zur Anpassung vorgesehenen Zwischenschichten konnten jedoch nicht verwirklicht werden,

weil die TiC-Zwischenschicht nicht die erwartete diffusionshemmende Wirkung besitzt.

Dieses Verhalten der TiC-Schicht war nicht vorauszusehen und ist auch jetzt noch nicht ganz verständlich, da neueste Arbeiten über Schutzschichten ⁹⁵⁾ besonders die diffusionshemmende Wirkung von Titankarbonitrid-Zwischenschichten herausstreichen.

Ergänzende Versuche konnten zeigen (4.3.), daß die Durchlässigkeit der TiC-Schicht auf einer Korngrenzendiffusion beruht und durch die Existenz der G-Phase (G = grainboundary) stark gefördert wird und somit besonders bei Nickel- und Kobaltbasis-Legierungen auftritt. Es wäre deshalb zu prüfen, ob dieses Verfahren nicht mit besserem Erfolg für die hochschmelzenden Niobbasis-Legierungen anwendbar ist.

5.3. Interpretation spezieller Ergebnisse

5.3.1. Gasphasenbreiten

Eine typische Eigenart der untersuchten Abscheidungssysteme sind die "Gasphasenbreiten", das bedeutet, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht nur drei- sondern auch zwei- und einphasige Abscheidungsprodukte innerhalb zum Teil recht großer Variationsbreiten der Gasphasenzusammensetzung erhalten werden (s.a. 3.1.1., 3.2.2. u. 5.1.2.).

Eine eindeutige Erklärung dieser Beobachtung ist nicht möglich, jedoch lassen die bisherigen Ergebnisse folgende Deutung sinnvoll erscheinen.

Die gefundenen Beziehungen sind keine allgemeine Eigenheit der Gasphasenabscheidung binärer und ternärer Phasen, sondern sind durch die speziellen Randbedingungen der gewählten Abscheidungssysteme bestimmt, bei denen unter den gewählten Versuchsbedingungen (relativ niedrige Abscheidungstemperaturen und geringe Wasserstoffverdünnung) die Abscheidung der reinen Elemente nur bedingt oder garnicht möglich ist.

Wie unter 1.2.2. bereits diskutiert wurde (s.a. Tab. II), ist aus thermodynamischen Gründen die Abscheidung von reinem Titan garnicht möglich, die Siliziumausbeute steigt zwischen 1051 und 1379°C von 30% auf 70% an, während die Germaniumausbeute im Bereich 944-1268°C sogar von 43 auf 36% absinkt. Die Kohlenstoffabscheidung sollte zwar thermodynamisch mit Ausbeuten zwischen 74 und 90% möglich sein, jedoch wurde hier eine selbstinduzierte kinetische Hemmung beobachtet.

Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichtes für die Abscheidung in den ternären Systemen liegen bisher noch nicht vor, jedoch lassen die folgenden Abschätzungen gewisse Rückschlüsse zu.

Vernachlässigt man zunächst die Bildung der binären und ternären Phasen, so sollten sich die Teilgleichgewichte zur Abscheidung der Elemente bei Abscheidungen innerhalb des Dreistoffsystems vorwiegend über das in allen Teilreaktionen gemeinsam auftretende HCl gegenseitig beeinflussen, und zwar sollte der Grad der Beeinflussung für alle Elemente etwa gleich sein, da nur Tetrachloride eingesetzt wurden. Da ferner die Summe der eingesetzten Chloride für alle Molenbrüche annähernd konstant war, sollte auch die Konzentration des im Gleichgewicht vorhandenen HCl annähernd konstant sein und daher - wie gesagt unter der falschen Voraussetzung, daß nur ein Gemisch der reinen Elemente abgeschieden wird - auch die Endmolenbrüche der Komponenten der Gasphase ebenfalls in erster Näherung konstant sein. Das bedeutet aber, daß die Ausbeuten bezogen auf die Abscheidung der reinen Elemente mit deren Molenbruch in der Gasphase abnehmen müßten und nicht wie beobachtet (s.a. 3.1.3., Abb. 19-21, 3.2.4., Abb. 31-33) für alle Elemente mit sinkendem Molenbruch in der Gasphase sogar auf Ausbeutewerte von 80-90% steigen.

Aufgrund dieser Überlegung und insbesondere der Beobachtung, daß die Titanabscheidung ohnehin nur in Form der intermetallischen Verbindungen oder Karbide erfolgen kann, ist klar zu erkennen, daß das Abscheidungsgeschehen in den untersuchten Systemen unter den gewählten Versuchsbedingungen eindeutig durch die Bildung der binären und ternären Phasen der Systeme geprägt ist. Dies erklärt auch, daß die Abscheidungsgebiete mit besonders hohen Ausbeuten immer mit den Existenzbereichen bestimmter Phasen, z.B. der NOWOTNY-Phase oder

der Komplexkarbide zusammenfallen.

Betrachtet man die Phasenabfolge auf dem binären Randsystem Ti-Si und vergleicht sie mit den von AGEEV ⁹⁶⁾ kalorimetrisch bestimmten Bildungswärmen pro Grammatom Titan (s.Tab. XII), so sieht man, daß TiSi_2 , die Phase mit der größten Bildungswärme pro Grammatom Titan, auch die Phase ist, die bei den für die reine Titanabscheidung ungünstigsten Bedingungen abgeschieden wird.

Tabelle XII: Bildungswärmen der Titansilizide und von TiC

Verbindung	Bildungswärmen: ΔH_{298}^0		Lit.
	kcal/g mol	kcal/g atom Ti	
TiSi_2	- 42,9 ± 4	- 42,9	96
TiSi(h)	- 39,2 ± 3	- 39,2	96
Ti_5Si_3	- 147 ± 12	- 29,4	96
TiC	- 44,0	- 44,0	73

Für die Komplexkarbide liegen keine Werte vor, jedoch läßt eine grobe Abschätzung durch Linearkombination der Bildungswärmen von TiC und TiSi erkennen, daß das Komplexkarbid Ti_3SiC_2 etwa zwischen TiSi_2 und TiC liegt. Ebenso sollte die Auffüllung der Ti-Oktaeder in der NOWOTNY-Phase mit Kohlenstoff die negative Bildungswärme um ca. 4 kcal/g atom Titan vergrößern.

Diese Überlegungen finden ihre Bestätigung darin, daß, wie unter 5.1.2. bereits erwähnt, die ternären Phasen bei ausreichendem Kohlenstoffangebot in der Gasphase trotz ihres hohen Titangehaltes bereits bei einem Verhältnis $m_{\text{Ti/Si(g)}}$ abgeschieden werden, bei dem auf dem binären Randsystem erst TiSi bzw. TiSi_2 erhalten wird.

Diese empfindliche Reaktion des Abscheidungssystems auf geringe Änderungen der Bildungswärmen, die oft innerhalb der Fehlergrenzen der kalorimetrisch bestimmten Werte liegen, deren Tendenz jedoch sicher richtig ist, legt die Vermutung nahe, daß die Reaktion nahe am Gleichgewicht: Abscheidung/Auflösung erfolgt, und daß innerhalb der sogenannten Gasphasenbreiten die freie Enthalpie

nur für die jeweils abgeschiedenen Phasen negativ ist.

Für das Randsystem Ti-C ist diese Überlegung bereits durch die Berechnung von DUCARROIR³¹⁾ bestätigt. Bei dem heutigen Stand der Computerberechnungen sollte eine Erweiterung der Methode von BERNARD³⁰⁾ zur Berechnung von Abscheidungs-gleichgewichten auf ternäre Systeme möglich sein und so eine Bestätigung oder Widerlegung der obigen Annahme gefunden werden. Allerdings fehlen dafür bisher auch noch die notwendigen thermodynamischen Daten aller Komponenten und Phasen.

Eine gewisse Bestätigung finden diese Überlegungen durch die Arbeiten von LO⁹⁷⁾ über die Gasphasenabscheidung des binären Systems W-Si mit dem Reaktionssystem:



Dies ist ein System, bei dem die Teilgleichgewichte: die Pyrolyse des SiH_4 als auch die Reduktion des WF_6 mit dem bei der Pyrolyse entstehenden oder zusätzlich dem System zugefügten Wasserstoff völlig auf Seiten der Abscheidung der Elemente liegt. Deshalb beobachtet LO vorwiegend die gleichzeitige Abscheidung der beiden Elemente nebeneinander, während sich die Silizide vorwiegend erst bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung bilden. Erst bei extrem niedrigen Abscheidungstemperaturen (250°C), bei denen die Abscheidung der reinen Elemente nicht mehr möglich ist, kommt die Bildungswärme der Silizide zum Tragen, so daß die Abscheidung von WSi_2 und W_5Si_3 trotzdem noch möglich ist.

5.3.2. Vorgänge in der Abscheidungsgrenzschicht und Abscheidungsmodell

Ungeklärt sind bisher noch die Vorgänge in der Abscheidungsgrenzschicht (L). Es ist anzunehmen, daß die letzte Stufe der Reduktion der Subchloride erst nach Adsorption an der Oberfläche erfolgt und daß z.B. die Ti-Cl-Bindung bereits durch den partiellen Einbau in

das Kristallgitter so weit gelockert ist, daß die Reduktion durch den Wasserstoff möglich wird.

Die Zusammensetzung der Abscheidungsgrenzschicht, die neben den Subchloriden der Elemente Ti, Si, Ge, C auch adsorbiertes HCl und Wasserstoff enthält, sollte in erster Näherung der der Gasphase entsprechen, jedoch können unterschiedliche Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichte zu Verschiebungen führen.

Insbesondere ist zu berücksichtigen, daß beispielsweise, wenn der Molenbruch der Elemente in der Gasphase nicht dem des Abscheidungsproduktes entspricht, nicht reduzierbare Titansubchloride die Oberfläche belegen und entweder desorbiert werden müssen oder - bildlich gesprochen - auf einen Silizium- oder Kohlenstoffpartner warten müssen, bis die Reduktion möglich ist. Das kann zu einer Vergiftung der Oberfläche führen, was besonders deutlich in dem binären System Ti-Si jeweils ein Absinken der Ausbeuten an den Grenzen des Abscheidungsbereiches der einzelnen Phasen zur Folge hat.

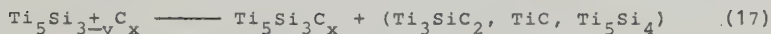
Die Grenzschicht (L) wirkt wie eine Art Puffer zwischen der Gasphasenzusammensetzung und der Zusammensetzung des Abscheidungsproduktes.

Besonders hohe Ausbeuten und keine kinetischen Hemmungen werden immer dann beobachtet, wenn das Abscheidungsprodukt in seiner Zusammensetzung sehr variabel ist und ohne großen Diffusionsausgleich oder Desorption überschüssiger Komponenten aus der Grenzschicht gebildet werden kann.

Hierzu seien für das System Ti-Si-C zwei Beispiele besprochen, die sinngemäß auch für das System Ti-Ge-C gelten und in Abb. 60 schematisch dargestellt sind.

(a) Es wird die übersättigte NOWOTNY-Phase $Ti_5Si_{3-y}C_x$ abgeschieden. Diese Phase ist dafür prädestiniert, das sie bekanntlich eine Phasenbreite für Silizium und Kohlenstoff besitzt, die möglicherweise im Gleichgewicht mit der halogenhaltigen Grenzschicht (L) noch größer ist als dem festen Zustand entspricht. Aus dieser "Lösungsphase"

werden später die Gleichgewichtsphasen im festen Zustand ausgeschieden. (3.3.2.)



Die Kinetik und Stöchiometrie des Zerfalls muß noch geklärt werden.

(b) Die Grenzschicht (L) zerfällt unmittelbar in die Gleichgewichtsphasen (Abb. 60 rechts). Diesen Fall nehmen wir bei der Abscheidung von Ti_3SiC_2 und binären Gleichgewichtsphasen an, da Ti_3SiC_2 keine nachweisbare Phasenbreite besitzt. Durch Oberflächendiffusion der Komponenten (Ti, Si, C), vermutlich in Form ihrer Subchloride, erfolgt die heterogene Phasenbildung von Ti_3SiC_2 + binäre Phase. Die schematische Darstellung erläutert diesen Fall für zweiphasige Abscheidung Ti_3SiC_2 + TiC. Phänomenologisch erinnert diese Art der Phasenbildung an die eutektische oder eutektoide Umwandlung (3.3.1.).

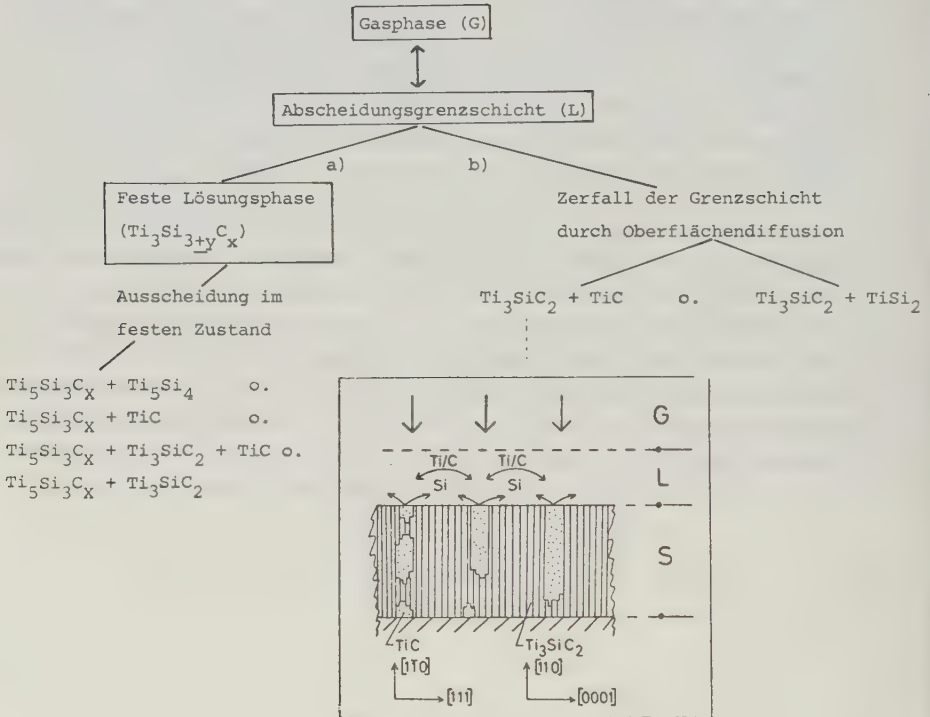


Abb. 60: Abscheidungsmodell mit der Annahme einer Abscheidungs-grenzschicht (L). Rechts unten ist schematisch die lamellare zweiphasige Abscheidung von $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{TiC}$ dargestellt. Die Pfeile in der Grenzschicht (L) geben an, in welche Richtung die Komponenten (Ti,C bzw. Si) diffundieren müssen, um das Weiterwachsen der homogenen Lamellen von TiC und Ti_3SiC_2 zu ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- I Chemical Vapor Deposition of refractory Metals, Alloys
and Compounds (Proceedings of the 1st Conference on CVD,
Gatlinburg, Tenn., Sept. 1967)
Editor:
American Nuclear Soc. Hinsdale, Ill. 1967
- II Second International Conference on Chemical Vapor Deposi-
tion (Proceedings, Los Angeles 1970)
Editor: J.M. Blocher, Jr., C.C. Withers
New York 1970
- III Third International Conference on Chemical Vapor Deposition
(Proceedings, Salt Lake City, 1972)
Editor: F.A. Glaski
American Nuclear Soc., Hinsdale, Ill. 1972
- IV CVD, Chemical Vapor Deposition
(Proceedings of the 4th international Conference, Boston
1973)
Editor: G.F. Wakefield, J.M. Blocher, Jr.
The Electrochemical Soc. Princeton, N.J. 1973
- V CVD, Chemical Vapor Deposition
(Proceedings of the 5th international Conference 1975)
Editors: J.M. Blocher Jr., H.E. Hintermann, L.H. Hall
The Electrochemical Soc., Princeton, N.J. 1975
-
- 1 a A.E. van Arkel, Physica 3 (1923) 76-87
- 1 b A.E. van Arkel, "Reine Metalle", Edwards Bros., Ann Arbor
Mich., 1943, Julius Springer, Berlin 1939
- 2 a C.F. Powell, I.E. Campbell, B.W. Gonser, "Vapor-Plating"
John Wiley + Sons, Inc., New York, London 1955
- 2 b C.F. Powell, J.H. Oxley, J.M. Blocher. jr., "Vapor Deposi-
tion", John Wiley + Sons, Inc., New York 1966
- 3 P. Wang, R.C. Bracken; III, S. 756-787
- 4 A.M. Shroff, P. Letourneux, G. Deval, A. Remy; IV, S. 237-244

- 5 a Burmeister, Pighini, Greene, Trans.Met.Soc, AIME (1969)
S. 587
- 5 b J.J. Nickl, W. Just, R. Bertinger, unveröffentlicht
- 6 J.J. Nickl, W. Just, R. Bertinger, Mat.Res. Bull.
I: 9(1974) 1413 II: 10(1975) 1097
- 7 a R.J. Joyce et. al. Thin Solid Film I(1967) S. 489
- 7 b G. Wahl. V, S. 391
- 8 J.I. Federer, K.W. Haff, W.E. Martin, D.W. Ramey; III,
S. 740 (s.a. IV, Kapitel IV)
- 9 J.G. Donaldson, F.W. Hoertel, A.A. Cochran, J. Less-Com.
Mets. 14(1968), S. 93
- 10 N.D. Veigel, J.M. Blocher Jr., M.F. Browning; III, S.
200-214
- 11 a R.M. Mehalso, R.J. Diefendorf, III, S. 552-560
- 11 b P.N. Walsh; IV, S. 135-143
- 12 J.D. Theis, Jr.; III, S. 561-573
- 13 a K.J. Sladek, W.W. Gibert; III, S. 215-231
- 13 b R.C. Hough; III, S. 232-241
- 13 c P. Wong, McDonald Robinson, J. American Ceramic Soc. 53
(1970) 617
- 14 J.G. Withers, II, S. 507
- 15 a P. Rouklove, F.A. Glaski; III, S. 647-657
- 15 b A.M. Schroff, G. Deval, J. Lebreton; V, S. 351
- 16 R.J. Bacigalupi, III, S. 659-664
- 17 H.E. Hintermann, H. Gass; III, S. 352-368; IV, S. 107-114,
563
- 18 G.F. Wakefield, C.L. Yaws, J.A. Bloom; IV, S. 173-180,
577-588
- 19 R.B. Kaplan III, S. 176-182
- 20 R. Harris, E. Kelly, D.H. Leeds, W.V. Kotlensky; III, S. 183
- 21 P.C. Felix, H. Beutler; III, S. 600-617
- 22 a J.C. Withers, L.C. McCandless; II, S. 393
- 22 b R. Pichoir; V, S. 298
- 23 a L.C. Mc Candless, J.C. Withers; III, 499
- 23 b C.M. Pleass, D.G. Schimmel; III 513
- 24 F.A. Glaski; IV 521-535
- 25 E. Gyarmati, H. Nickel, Carbon 1970, Vol. 8, S. 401-402
- 26 a H.J. Kandiner, S.R. Brinkley; Ind.Eng.Chem. 42(1950)850

- 26 b F.J. Zeleznik, S. Gordon; Ind.Eng.Chem. 60(1968)27
- 27 H.-J. Kaiser, Diss. Univ. München (1970)
- 28 a M. Reichle, Diss. Techn. Univ. München (1971)
- 28 b M. Reichle, J.J.Nickl, J. Less-Comm. Met.29(1972)241-51
- 29 W.B. White, S.M Johnson, G.B. Dantzig, J.Chem.Phys. 28 (1958) 751
- 30 C. Bernard, Y. Deniel, A. Jacquot, P. Vay, M. Ducarroir, J. Less-Comm. Met., 40(1975)165-171
- 31 a M. Ducarroir, M. Jaymes, C. Bernard, Y. Deniel, J. Less-Comm. Met., 40(1975)173-183
- 31 b M. Ducarroir, M. Jaymes, C. Bernard, Y. Deniel, A. Jacquot J. Cryst. Growth. 23(1974)299-303
- 32 E.G. Bylander, J. Electrochem. Soc., 109(1962)1171
- 33 T.O. Sedgwick, J. Electrochem. Soc., 111(1964)1381-83
- 34 a G. Zinsmeister, A: Vacuum 16(1966)529, B: ThinSolid Films 2(1968)497, C: Tin Solid Films 4(1969)363
- 34 b G. Zinsmeister; Kristall u. Technik 5(1970)207-51
- 35 J. Frenkel, Z.f.Physik 26(1924)117-138
- 36 J.P. Hirth, J. Cryst. Growth, 17(1972)63-69
- 37 R. Niedermayer, Kristall u. Technik 5(1970)263-270
- 38 J.M. Blocher Jr., T. Gabor, J.Vac.Scie.a.Techn. 6(1969)73
- 39 G. Weise, H. Wadewitz, J. Cryst. Growth, 7(1970)313-16
- 40 Swanson, Fuyat, NBS Circ. II.6(1953)539
- 41 F. Laves, H.J. Wallbaum, Z. Kristallogr. A 101(1939)78-93
- 42 C.Brukl, H. Nowotny, O. Schob, F. Benesovski Monatsh. Chem. 92(1961)781
- 43 a J.J. Nickl, K.K. Schweitzer, Z. Metallkunde, 61(1970)54
- 43 b K.K. Schweitzer, Diplomarbeit, Univ. München 1969
- 44 J.J. Nickl, H. Sprenger, Z.Metallkd. 60(1969)136
- 45 H. Sprenger, J.J. Nickl, Naturwiss. 54(1967)645
- 46 P. Pietrokowsky, P. Duwez, J. Metals, 3(1951)772
- 47 W. Rossteutscher, K. Schubert, Z. Metallkd. 56(1965)813
- 48 R.L.Berry, G.V. Raynor, Research (London)6(1953)21
- 49 Swanson, Fuyat, NBS Circ. II(1953) 539
- 50 E. Storms, "Refractory Carbides", New York (1967) 1-17
- 51 H. Thibault, Am. Min. 29(1944)
- 52 Swanson, Tatge, JC. Fel. Reports NBS (1951)
- 53 H.J. Wallbaum, Naturwiss. 33(1944)76

- 54 N.V. Ageev, V.P. Samsonov, Z. Neorg. Khim., SSSR 4(1959)
1590 o. Russian J. Inorg. Chem. 4 (1959) 716
- 55 D. Hohnke, E. Parthé, Acta Cryst. 20(1966) 572
- 56 P. Spinat, R. Fruchart, P. Herpin, Bull. Soc. fr. Mineral.
Cristallogr. 93(1970) 23-26
- 57 H. Sprenger, priv. Mitteilung
- 58 W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Mh. Chem. 95
(1964) 1242
- 59 W. Jeitschko, H. Nowotny, Mh. Chem. 98(1967) 329
- 60 W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Mh. Chem. 94
(1963) 672
- 61 H. Wolfsgruber, H. Nowotny, F. Benesovsky, Mh. Chem. 98
(1967) 2403
- 62 C.E. Brukl. Techn. Rep. Nr. AFML TR-65-2, Part II, Vol
VII 1965
- 63 N.J. Helbren, S.E.R.H 342
- 64 V.C. Petersen, R.W. Huber Bureau of Mines Report of
Investigation 5365, 1957, US Dept., Int.
- 65 H. Sprenger, B. Seeber, demnächst
- 66 R.F. Lever, IBM Journal, Res. Dev. Vol. 8 Nr. 4, (1964)
460
- 67 M. Harper et. al., Explos. Res. a. Dev. Esta, Techn. Mem.
Nr. 6/M/66
- 68 a E. Sirtl, H. Reuschel, Z. anorg. u. allg. Chem., 332
(1964) 113-23
- 68 b L.P. Hunt, E. Sirtl, J. Electrochem. Soc, Solid-State
Science a. Techn., 119, 12 (1972) 1741-45
- 69 H.C. Theuerer, J. Electr. Chem. Soc. 108 (1961) 649-53
- 70 I.V. Petrusevich, L.A. Nisel'son, A.I. Belyaev Dok. Akad.
Nauk SSSR, 175, 3(1967) 660-62 und Izv. Akad. Nauk SSSR,
neorg. Mat., 2, 6(1966) 1105-09
- 71 V.J. Silvestri, J. Electrochem. Soc. Sol State Science
116(1969) 81-87 u. 119(1972) 775-779
- 72 J.J. Nickl, M. Reichle, J. Less-Comm. Met. 24(1971) 63-72
- 73 JANAF Thermochem. Tables, D.R. Stull, Washington, 1965
- 74 O. Kubaschewski, H. Villa, W.A. Denck, Trans. Farad. Soc. 52
(1956) 214

- 75 V.P. Elyutvin, G.I. Pepekin, B.S. Lysov, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Zvetnar Met. 10(3) (1967) 54-7
- 76 I.V. Petrusevich, L.A. Nisel'son, A.I. Belyaev. M.A. Gurevich, Izv. Akad. Nauk SSSR, Metall (1965) (6) 52 u. (1966) (5) 169
- 77 J.J. Nickl, Chr. v. Braunmühl, J. Less-Comm. Met. 25 (1971) 303-15
- 78 P. Luxenberg, Diplomarbeit, Univ. München 1971
- 79 R.L. Jaffee, J. Stringer; High Temperature - High Pressures 3 (1971) 121-135
- 80 B. Lux; Z.f. Werkstofftechnik, 4 (1973) (7) 345-350, (8) 427-433
- 81 P. Galmiche; Extrait Matériaux et Techniques, 4-5 (1973) 8, rue du Colonel Moll, 75017 Paris
- 82 J.D. Gadd, J.F. Nejedlik, L.D. Graham; Electrochem. Techn. 6,9-10 (1968) 307-315
- 83 P. Felix, E. Erdös; Werkstoff und Korrosion, 23,8 (1972) 627-36
- 84 H. Meinhardt, H. Kiesheyer, G. Lehnert; Intern. Symp.: "Entwicklungstendenzen von Bauelementen für Flugtriebwerke und stationäre Gasturbinen", Krefeld, Mai 1970 (DEW)
- 85 G. Lehnert, H.W. Meinhardt; DEW-Technische Berichte, 11,4 (1971) 236-40
- 86 P. Stecher, B. Lux, R. Funk; Revue Physique Appliquée, 5 (1970) 407-25
- 87 E.R. Stover, J. Wulff; Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959) 127
- 88 C.T. Sims; J. Metals 18 (1966) 1119
- 89 K. Kuo, Acta Met. 1 (1953) 611
- 90 R.L. Dreshfield; Trans. ASM 61 (1968) 352
- 91 R.T. Foley, R.C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 1195
- 92 O.F. Boltz, Colorimetric Determination of Non-metals, Vol. VIII, Interscience Publ., New York (1958)
- 93 J.J. Nickl, Chr. v. Braunmühl, Z. Anal. Chem., 221 (1966) 223
- 94 Euler-Ludwig: "Arbeitsmethoden der optischen Pyrometrie" Karlsruhe 1955

- 95 R. Pichior; Rech. Aérosp.-Nr.: 5 (1974) 277-89
96 N.V. Ageev, Yu.M.Golutvin, V.P.Samsonov, Russian J.o.
Inorg. Chem., 4(8) (1959) 843-48
97 J.S.Lo, R.W.Haskell, J.Gerald Byrne, A.Sosin, III, S. 74
-

Teile der vorliegenden Dissertation sind bereits veröffentlicht:

1. "Gasphasenabscheidung im System Ti-Si-C"
J.J. Nickl, K.K. Schweitzer, P. Luxenberg,
J. Less-Common Metals, 26(1972), 335-353
2. (Vortrag und Proceedings)
"Chemical Vapor Deposition of the Systems: Ti-Si-C and Ti-Ge-C"
J.J. Nickl, K.K. Schweitzer, P. Luxenberg (Votr.: Schweitzer);
Third International Conference on CVD, Salt Lake City 1972,
Proceedings: F.A. Glaski, A.N.S., Hinsdale, Ill. 1972
3. "Chemische Gasphasenabscheidung des ternären Systems Ti-Ge-C"
J.J. Nickl, K.K. Schweitzer (Vortrag: Schweitzer)
IUPAC-Kongress, Hamburg, 3.-8. Sept. 1973

Verwendete Symbole

a_o, b_o, c_o	Gitterkonstanten
a, b, c	Molzahlen der Reaktionspartner
$a_{i,j}$	Index bei allgemeiner Schreibweise z.B.
	$Ti_{a_{Ti,j}} Si_{a_{Si,j}} C_{a_{C,j}}$; $i = Ti, (Si, Ge), C$; $j = \text{Phase } 1..n$
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition)
C	Konzentration
D	Durchsatz
g	ideales Gas
g_e	Förderleistung der Entnahmepumpe
g_z	Förderleistung (Zulauf)
Gr	Graphit
G	G-Phase: $Ti_6Ni_{16}Si_7$
HF	Hochfrequenz
J	Abscheidungsrate
l	Flüssigkeit
m	Molverhältnis z.B. $m_{H/Cl}$
M_j^n	normiertes Molekulargewicht der Phase j
M_s^n	mittleres, normiertes Molekulargewicht
MS	Elektronenstrahl Mikrosonde
N_s	mittlere molare Abscheidungsrate
P	Druck
PG	Phasengrenze
PK	Primärkristall
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapor Deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskop
T_s	Substrattemperatur
T_1	Komplexkarbid: $Ti_3(Si, Ge)C_2$
T_2	NOWOTNY-Phase: $Ti_5(Si, Ge)_3C_x$
T_3	H -Phase: Ti_2GeC
T'_1	zweite Modifikation des Komplexkarbides Ti_3GeC_2 unbekannter Struktur
V_o	Volumen der Vorlage
V_j	Volumenanteil der Phase j
WR	Wachstumsrichtung

$X_{i,g}$	Molenbruch der Elemente (i) in der Gasphase
$X_{i,o,g}$	Molenbruch der Elemente (i) in der Vorlage
$X_{i,z,g}$	Molenbruch der Elemente (i) im Zulauf
$X_{i,n,g}$	hypothetischer Molenbruch der Gasphase nach Teilabscheidung
$X_{i,s}$	der n-ten Phase
Y_i	Elementausbeute (%)
I	Phase unbekannter Struktur: $\sim \text{Ti}_6\text{Si}_{25}(\text{Ni},\text{Co},\text{Cr})_{69}$
II	Phase unbekannter Struktur: $\sim \text{Ti}_{24}\text{Si}_{44}(\text{Ni},\text{Co},\text{Cr})_{32}$
α	thermodynamisch bedingter Umsatzfaktor
β	apparativ bedingter Umsatzfaktor

Lebenslauf

Am 11. Juli 1941 wurde ich, K l a u s S c h w e i t z e r , als zweiter Sohn des Lehrers Peter Schweitzer und seiner Ehefrau Waltraut, geb. Schäfer, in Rotenburg an der Fulda geboren. Im Mai 1967 heiratete ich meine Frau Heide, geb. Reu. Wir haben zwei Kinder.

Vom Herbst 1947 bis Ostern 1952 besuchte ich die einklassige Volksschule in Mündershausen bei Rotenburg und daran anschließend das Gymnasium: Jakob-Grimm-Schule in Rotenburg, das ich 1961 mit dem Abitur abschloß.

Vom April 1961 bis September 1962 absolvierte ich meinen Wehrdienst, aus dem ich mit dem Dienstgrad eines Leutnants d.R. ausschied.

Im Wintersemester 1962/63 begann ich mein Chemiestudium an der Philipps Universität in Marburg/Lahn, wo ich im Wintersemester 1964/65 die Diplomchemiker Vorprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1965 setzte ich mein Studium an der Maximilians-Universität in München fort. Nach der Diplomchemiker Hauptprüfung im Wintersemester 1967/68 begann ich in der Außenstelle für Festkörperchemie am Institut für anorganische Chemie unter Anleitung von Herrn Dr. J.J. Nickl meine Diplomarbeit über das Thema: "Gasphasenmetallogische Untersuchung des Systems Titan-Silizium", die ich im März 1969 mit dem Diplom abschloß.

Seither habe ich ebenfalls unter Anleitung von Herrn Priv.Doiz.Dr. J.J. Nickl im gleichen Laboratorium an der vorliegenden Dissertation zum Thema: "Chemische Gasphasenabscheidung der ternären Systeme Titan- (Silizium, Germanium)-Kohlenstoff" gearbeitet und als wissenschaftlicher Mitarbeiter Untersuchungen über die "Gasphasenepitaxie von Titankarbid und Mischkristallen $Ti(C,N)$ " und "selbstaufbauende und angepaßte Schutzschichten für Turbinenwerkstoffe" durchgeführt.

